

Série A, n° 1414
N° d'ordre : 2279

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. JEAN WYART

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ZÉOLITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 Juin 1933 devant la Commission d'examen.

MM. F. WALLERANT, *Président.*

CH. MAUGUIN } *Examineurs.*
E. DARMOIS }

PARIS

IMPRIMERIE PAUL DUPONT

4, RUE DU BOULOI (1^{er} Arr^t)

1933

Thèse Paris
1933

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. JEAN WYART

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ZÉOLITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 Juin 1933 devant la Commission d'examen.

MM. F. WALLERANT, *Président.*

CH. MAUGUIN } *Examineurs.*
E. DARMOIS }

PARIS

IMPRIMERIE PAUL DUPONT

4, RUE DU BOULOI (1^{er} Arr^t)

1933

MM.

<i>Doyen</i>	C. MAURAIN, <i>Professeur</i> , Physique de globe.
<i>Doyen honoraire</i>	M. MOLLIARD.
	H. LE CHATELIER.
	H. LEBESQUE.
	A. FERNBACH.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	A. LEDUC.
	Emile PICARD.
	Rémy PERRIER.
	Léon BRILLOUIN.
	A. DEREIMS.

	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	P. JANET.....	Électrotechnique générale.
	F. WALLERANT.....	Minéralogie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	Émile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	G. URBAIN.....	Chimie générale.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonctions et théorie des transformations.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	Charles FABRY.....	Physique.
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	Charles PÉREZ.....	Zoologie.
<i>Professeurs</i>	É. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD....	Botanique.
	Léon BERTRAND....	Géologie structurale et géologie appliquée.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	Paul MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.
	P. WINTREBERT....	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
	Eugène BLOCH....	Physique théorique et physique céleste.
	L. LUTAUD.....	Géographie physique et géologie dynamique.
	Henri VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
	Ch. JACOB.....	Géologie.
	P. PASCAL.....	Chimie minérale.
	E. ESCLANGON....	Astronomie.
	H. BÉNARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
	C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM....	Botanique.
	A. GUILLIERMOND..	Botanique (P. C. N.).
	A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
	H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
	DE BROGLIE.....	Théories physiques.



E. PÉCHARD....	Chimie (Enseig. P. C. N.).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
A. GUILLET....	Physique.	PAUTHENIER...	Physique (P. C. N.)
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	LABROUSTE....	Physique du Globe.
H. MOUTON....	Chimie physique.	FREUNDLER....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LÉVY...	Zoologie.	CHRÉTIEN....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.	BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS....	Physique.	COMBES.....	Sciences naturelles (P. C. N.)
G. BRUHAT....	Physique.	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	PÉRÉS.....	Mécanique des fluides.
L. JOLEAUD....	Paléontologie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
M. FRÉCHET....	Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.	TOUSSAINT....	Technique Aéronautique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.....	Chimie organique.	HACKSPILL....	Chimie (P. C. N.).
		M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MES MAITRES

M. F. WALLERANT

*Membre de l'Institut,
Professeur à la Faculté des Sciences.*

et

M. CH. MAUGUIN

Professeur à la Faculté des Sciences

*Hommage de ma profonde gratitude
et de ma respectueuse affection.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547121_0015

A MES PARENTS

INTRODUCTION

Parmi les alumino-silicates hydratés, les zéolites forment une classe de minéraux qui présentent dans leur mode de formation, dans leur condition de gisement, dans leurs propriétés physico-chimiques si curieuses les plus remarquables analogies.

La mobilité exceptionnelle de l'eau et des bases qu'elles renferment n'a pas cessé d'attirer l'attention des chercheurs; de multiples théories ont essayé d'expliquer leur nature si spéciale; toutes ont été l'objet de critiques plus ou moins sévères.

Il était naturel, pour pénétrer plus avant dans la connaissance de cette famille de corps, d'utiliser les méthodes si fécondes d'analyse de structure cristalline par les rayons X. C'est ce qui a été fait dans ce travail. Dans les généralités, j'ai rappelé les principaux travaux qui ont éclairé les propriétés de ces corps, sans toutefois en donner une bibliographie complète qui peut se trouver dans l'ouvrage classique « Handbuch der Mineral-Chemie » de Doelter et surtout dans un mémoire récent de M. H. Hey, paru dans le *Mineralogical Magazine*.⁽¹⁾

Dans les chapitres suivants j'ai déterminé les dimensions des mailles cristallines, le groupe de symétrie des minéraux suivants : chabasie, heulandite, thomsonite, mésotype et scolécite.

(1) *Mineralogical Magazine*, vol. 22, No 131, p. 422.

J'ai donné pour la chabasie un mode d'arrangement des atomes rendant compte des diagrammes de rayons X. La déshydratation de cette zéolite, le remplacement de l'eau par le mercure, du calcium par le baryum ont fait l'objet de nombreuses expériences.

La heulandite soumise à l'action de la chaleur a particulièrement été étudiée, ainsi que le squelette de silice qui résulte de son attaque par un acide fort.

Enfin, à l'aide des diagrammes de rayons X, j'ai pu montrer les analogies très étroites qui existent entre les réseaux cristallins de la thomsonite, de la mésotype et de la scolécite.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris. Je tiens à exprimer l'hommage de toute ma gratitude à M. F. Wallerant pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu porter à mon travail et pour les précieux encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer. A M. Ch. Mauguin qui m'a initié au travail de laboratoire, qui a suivi pas à pas mes recherches et m'a quotidiennement aidé de ses conseils, je suis heureux d'exprimer ici ma profonde reconnaissance.

M. A. Lacroix, Secrétaire Perpétuel de l'Académie des Sciences, m'a toujours réservé un accueil bienveillant et a mis à ma disposition les ressources de la Collection et du Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle. Je lui demande de vouloir bien agréer l'expression de ma très respectueuse reconnaissance. Je remercie également M. J. Orcel, Sous-Directeur du Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle, des conseils qu'il m'a si souvent donnés avec une inlassable complaisance. J'adresse également des remerciements à Mlle Caillère, MM. Goldsraub et Pavlovitch qui m'ont, à maintes reprises, aidé dans mes expériences.

GÉNÉRALITÉS

Constitution des zéolites.

Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les premières analyses de ces minéraux ont fait ressortir, dans la proportion moléculaire de leurs divers constituants, des relations remarquables. C'est ainsi que le rapport moléculaire

$$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2)\text{O}}$$

est toujours très voisin de l'unité. En faisant abstraction des molécules d'eau qu'elle contient, une zéolite peut donc être représentée par la formule



qui montre que le nombre des atomes d'oxygène est double de la somme des atomes silicium et aluminium :

$$\frac{\text{O}}{\text{Si} + \text{Al}} = 2$$

Cette constitution chimique rapproche les zéolites des feldspaths et les a souvent fait considérer comme de simples feldspaths hydratés. Cependant, à l'inverse des feldspaths, les zéolites ne forment pas un groupe continu de minéraux ; les divers membres de cette famille constituent autant d'espèces différentes, possédant chacune ses caractères propres. Leur étroite parenté chimique a suggéré de multiples théories ; aucune n'a réussi à obtenir une adhésion unanime. Sans prétendre passer en revue toutes ces théories qui ont actuellement perdu pres-

que tout intérêt, qu'il suffise de rappeler l'une des hypothèses de G. Tschermak (1). Ce grand minéralogiste envisage dans chaque zéolite un « noyau fondamental » qui se retrouve identique à lui-même dans toute cette famille de minéraux; il se trouve associé dans les différentes espèces à un acide silicique plus ou moins complexe et à des molécules d'eau de cristallisation. Ce noyau est constitué par le groupement d'atomes : $K_n = Na^2Al^3Si^2O^8$ pour les zéolites riches en alcalis, par $K_c = CaAl^2Si^2O^8$ pour les zéolites riches en métaux alcalino-terreux. L'acide silicique combiné à l'un de ces noyaux est soit un acide simple, soit un mélange de polyacides tels que : $Si^2H^4O^6$, $Si^4H^4O^{10}$, $Si^3H^2O^5$, SiH^4O^4 . Les proportions variables de ces acides associés au noyau K_n ou K_c expliqueraient, dans une même espèce, les variations du rapport Si:Al. Ainsi la chabasie, suivant son gisement, est représentée par une formule telle que :



Toutes ces théories, si ingénieuses soient-elles, reposent sur les bases bien fragiles. On retrouve pour les zéolites les difficultés qui se présentent pour un grand nombre de minéraux, quand on les envisage d'un point de vue exclusivement chimique et que l'on veut représenter par une formule leur « molécule » qui n'a, dans ces corps connus uniquement à l'état cristallin, aucune existence réelle. A l'inverse des corps organiques où la molécule se retrouve dans des états physiques différents, où les formules chimiques traduisent leurs propriétés, certaines réactions de substitution, les formules que l'on donne le plus souvent pour les silicates n'ont pour ambition que traduire la composition centésimale de ces minéraux, et il faut recon-

(1) Anzeiger d. Ak. Wien, mat. nat. Kl. n° 16, 1917.

naitre que pour ces corps complexes elles n'interprètent qu'imparfaitement les résultats de l'analyse chimique.

Pour pénétrer la constitution de ces corps cristallisés, les rayons X ont apporté une aide puissante au chimiste et au minéralogiste, et les admirables travaux des Bragg et de leurs élèves ont vivement éclairé la chimie si obscure des silicates. La méthode dite du « cristal tournant » permet la mesure, à l'aide d'un rayonnement X de longueur d'onde connue, des dimensions absolues de la maille cristalline ; il est facile alors de dénombrer les divers atomes que cette maille renferme et de trouver la constitution atomique du « motif cristallin » qui, par sa répétition, édifie le cristal tout entier. C'est de la constitution de ce motif cristallin que la formule chimique doit, avant toute chose, rendre compte. W. L. Bragg (1), dans une magistrale étude sur la structure des silicates, a souligné le rôle prépondérant joué par les atomes d'oxygène qui, par leur grand nombre et leur grand volume atomique, constituent la charpente solide de ces corps cristallisés. Ce rôle primordial des oxygènes n'apparaissait nullement dans les anciennes formules, où ils n'intervenaient que pour équilibrer les valences des atomes électropositifs.

Dans les structures des silicates, actuellement connues, les atomes de silicium, de volume atomique très petit, sont toujours à égale distance de quatre atomes d'oxygène au contact ; et les différents types de silicates diffèrent les uns des autres par la façon dont s'enchainent ces groupes SiO_4 . Ils peuvent être isolés les uns des autres comme dans les orthosilicates ; ils peuvent s'associer pour former des groupes finis, ou indéfiniment étendus suivant une, deux ou trois directions de l'espace. Ce dernier type, le « Felspar

(1) Zeits. f. Krist. **74**, p. 237, 1930.

Typus », Machatschki (1) en montra le premier l'importance en 1928 pour expliquer la nature desfeldspaths. Les atomes d'aluminium, de petit volume atomique, occupent comme les atomes de silicium le centre des tétraèdres d'atomes d'oxygène, associés de telle sorte que chaque oxygène soit commun à deux tétraèdres. Un tel assemblage exige deux fois plus d'atomes d'oxygène que d'atomes de silicium et d'aluminium : $O : (Si + Al) = 2$.

Dans les diverses variétés de silice SiO_2 , qui réalisent ce mode d'arrangement les valences des atomes Si^{+4} et O^{-2} s'équilibrent. Lorsque des atomes Al^{+3} interviennent au centre des tétraèdres à la place des Si^{+4} , l'anion gigantesque que réalisent les atomes $(Si, Al)^nO^{3n}$ possède une charge négative neutralisée par l'intervention d'ions métalliques positifs.

C'est le cas des feldspaths et des zéolites dont la parenté chimique si souvent affirmée réside toute entière dans la même valeur du rapport $O : Si + Al = 2$. Cette façon d'envisager les zéolites, W. H. Taylor (2) en a donné une confirmation éclatante dans le cas de l'analcime :



La maille cubique, d'arête = 13,7 Å, renferme 16 fois le groupement d'atomes figurant dans la formule. Le groupe de symétrie, O_h^{40} (I a 3 d), permet de placer les 96 oxygènes contenus dans la maille en 96 positions équivalentes, réalisant 48 tétraèdres presque réguliers associés par leurs sommets; les 32 Si et les 16 Al, jouant dans l'édifice des rôles structurellement identiques, occupent les centres de ces tétraèdres.

Si les zéolites ont de telles structures, les variations du

(1) Cent. Min., A. p. 97, 1928.

(2) Zeits. f. Krist., 74, p. 1, 1930.

rapport Si : Al dans une même espèce, apparaissent tout naturelles, puisque ces atomes ont des rôles semblables; et il n'est nullement besoin pour les expliquer de faire intervenir, comme on l'a si souvent fait, des groupements tels que Si^3O^8 , Si^2O^5 remplaçant dans les formules de constitution les radicaux SiO^4 ou SiO^3 des ortho et métasilicates.

Une explication de la teneur plus ou moins grande en silice des zéolites a été donnée par G. Friedel (1); il constate que ces corps déshydratés absorbent des quantités notables de silicate de soude; ces molécules occuperaient dans le réseau les positions des molécules H^2O parties et n'auraient aucune liaison chimique dans le cristal. Il est peu probable qu'une molécule aussi grosse que SiO^3Na^2 puisse occuper la place d'une molécule H^2O ; comme l'admet M. H. Hey (2), il est plus vraisemblable que le silicate de soude s'est déposé à l'état colloïdal dans les fissures du cristal. L'expérience de G. Friedel peut toutefois expliquer dans certaines zéolites les teneurs exceptionnellement grandes en silice.

Ces variations du rapport Si : Al dans la composition d'une même zéolite, reconnues par des minéralogistes tels que Groth, Tschermak, ont souvent été négligées devant les grandes variations du rapport : Ca : Na, que l'on expliquait commodément en faisant intervenir le remplacement si fréquent $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}^2$. En 1925, A. N. Winchell (3), s'est efforcé d'établir que ces rapports n'étaient pas indépendants et qu'il existait entre eux une relation d'isomorphisme analogue à celle des feldspaths. Pour lui chaque zéolite correspondrait à une série isomorphe de

(1) Bull. Soc. Min., 19, p. 112, 1896.

(2) Min. Mag., vol. 22, n° 131, p. 424. 1930.

(3) Amer. Min., vol. 10, p. 88, 112, 145, 166, 1925.

minéraux avec le seul remplacement $\text{SiNa} \rightleftharpoons \text{AlCa}$. Les minéraux « anormaux », qui n'entrent pas dans ce cadre, auraient été soumis à des réactions secondaires, analogues à celles que l'on reproduit au laboratoire, avec le remplacement $2 \text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$. La théorie de A. N. Winchell ne semble pas posséder une telle rigueur. La substitution $\text{SiNa} \rightleftharpoons \text{AlCa}$ se faisant à nombre d'atomes constant, la maille élémentaire d'une zéolite devrait renfermer toujours le même nombre d'atomes; les analyses chimiques infirment souvent cette conclusion. Récemment M. H. Hey (1), associé à F. A. Bannister pour la détermination au moyen des rayons X des mailles élémentaires, a fait l'analyse chimique d'échantillons de thomsonite, de mésotype dont la pureté avait soigneusement été contrôlée par l'examen des caractères optiques. Il a ainsi reconnu au remplacement $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}^2$ une importance qu'avait trop diminuée A. N. Winchell.

Nature de l'eau dans les zéolites.

Le rôle si singulier que joue l'eau dans les zéolites, tout à fait différent de celui de l'eau d'hydratation des sels, n'a pas cessé d'attirer l'attention des chercheurs.

Déjà en 1858, Damour (2) observe que les zéolites perdent leur eau dans une atmosphère sèche exactement comme sous l'effet d'une élévation de température, et qu'elles la récupèrent avec la même facilité qu'elles l'ont perdue, quand elles sont placées ensuite dans un atmosphère humide. En 1882 Mallard, (3), étudiant les propriétés optiques d'une lame de heulandite à des températures croissantes, rapportent les modifications progressives des pro-

(1) Min. Mag., vol. 23, n° 137, p. 51, et n° 137, p. 243, 1932.

(2) Ann. Chim. Phys., ser. 3, vol. 53, p. 454, 1858.

(3) Bull. Soc. Min., 5, p. 255, 1882,

priétés optiques, non aux variations de température, mais au dégagement de l'eau que produit l'échauffement du cristal. Il constate, à mesure que la lamelle se refroidit et réabsorbe l'eau perdue, la réversibilité des phénomènes optiques observés pendant la déshydratation; et intrigué « qu'une altération si profonde en apparence de la composition chimique ait laissé intact l'édifice cristallin avec son orientation caractéristique », il assimile le premier le cristal de heulandite à « une éponge capable de s'imbiber d'une quantité d'eau, variable avec la température et l'état hygrométrique ambiant ».

Des observations analogues furent notées par de nombreux savants, P. Janash, J. Lemberg, A. Hamberg. G. Friedel (*op. cit.*), dès 1896, fait une étude approfondie de ce phénomène de déshydratation des zéolites en dosant la quantité d'eau qu'elles renferment à des températures variables, dans une atmosphère de tension de vapeur d'eau définie. Il insiste sur le caractère divariant de l'équilibre; une zéolite partiellement déshydratée reste parfaitement homogène, et ne présente pas, comme la plupart des sels minéraux hydratés, une masse hétérogène, constituée par le corps non dissocié et un nouveau sel hydraté ou anhydre. Rien ne justifie une distinction entre les molécules d'eau « fixes », dont le départ entraîne la destruction du réseau cristallin, et des molécules d'eau « mobiles » qui peuvent être éliminées sans le modifier. L'eau ne joue aucun rôle chimique et imprègne simplement le réseau comme une « éponge ».

Cette façon de voir a été reprise sous des formes variées par différents auteurs comme E. Sommerfeldt, Doelter, Zambonini. Ce dernier, étudiant le phénomène d'adsorption des zéolites déshydratées et constatant que cette faculté de réabsorber l'eau partie disparaît quand elles

ont été portées à une température élevée, finit par ne plus voir entre ces corps cristallisés et les colloïdes qu'une différence de degré.

Cette théorie si séduisante de l'éponge n'a pourtant pas reçu une adhésion unanime. G. Tammann, F. Rinne, F. Löwenstein considèrent les zéolites comme des cristaux mixtes d'un hydrate et d'un sel anhydre; ils sont conduits à cette hypothèse par l'exemple d'hydrates de sels minéraux, tels le platino-cyanure de magnésium cristallisé avec 7 et 6 molécules d'eau, des oxalates de terres rares, le sulfate de strychnine hydraté avec 6 H^2O , dont la courbe de déshydratation est continue. Tout récemment M. H. Hey se rallie à cette hypothèse. A mesure que, sous l'effet d'une élévation de température la déshydratation se poursuit un cristal mixte se forme entre le silicate primitif et le silicate anhydre ou moins hydraté. Dans certains cas une discontinuité se produit à une température déterminée: c'est que le cristal mixte à cette température devient instable; il se transforme en un autre cristal, ayant sensiblement la même charpente solide des oxygènes, siliciums et aluminiums que le cristal primitif, mais les atomes métalliques et les molécules d'eau qui subsistent peuvent subir des variations de positions importantes. Ces discontinuités s'observent, comme l'a montré A. Cavinato (1), dans la mésotype, la scolécite, la mésolite.

Les rayons X semblent tout indiqués pour trancher entre les deux hypothèses. Si les molécules d'eau ont dans le réseau cristallin des positions fixes et sont liées aux autres atomes comme les molécules d'eau des cristaux mixtes, elles doivent contribuer au phénomène régulier de réflexion des rayons X; si, au contraire, elles imprègnent le réseau

(1) Atti. (mem), R. Acc. Lincei., ser. 6, vol. 2, p. 320, 1927.

cristallin comme « une éponge », cette contribution doit être beaucoup plus faible, sinon nulle; elle n'aurait pour origine dans ce cas, que la périodicité dans le réseau des cavités qu'elles occupent. Plusieurs expérimentateurs ont utilisé ce moyen d'investigation, mais ont été rarement d'accord dans leurs conclusions. C'est ainsi que pour l'analcime, Grüner (1) W. Hartwig (2) affirment que l'eau, simplement adsorbée dans le réseau cristallin, ne participe pas du tout au phénomène de diffraction des rayons X; ils soutiennent ainsi les vues de Mallard et G. Friedel. Pour le même corps, W. H. Taylor donne une structure où les molécules H_2O ont des positions bien déterminées et sont associées aux atomes Na; ces affirmations sont appuyées sur les changements observés dans les intensités des faisceaux de rayons X réfléchis par le cristal déshydraté.

Enfin, une théorie sur la nature de « l'eau zéolique », profondément différente des précédentes, a été soutenue par A. Beutell et K. Blaschke (3) suivis par G. Stoklossa (4). Pour ces auteurs, les zéolites ne diffèrent pas des autres sels hydratés où l'eau se trouve chimiquement combinée; et l'allure continue des courbes de déshydratation ne correspond nullement aux courbes discontinues que l'on devrait observer. La continuité constatée n'est due qu'à l'influence d'une certaine « cohésion » qui masque le véritable équilibre. La discontinuité apparaît dans les courbes de réhydratation où cette « cohésion » n'existe plus. C'est ainsi que la stilbite présente 14 hydrates distincts, la heulandite 11, la scolécite 6, la mésotype 4, la

(1) Zeits. et. Krist., **68**, p. 363,

(2) Cent. min. A, **11**, p. 330, 1923.

(3) Cent. Min., p. 4, 142, 193, 1915.

(4) N. Jahrb. f. Min., **42**, p. 1, 1918.

chabasie 10. Des chercheurs tels que O. Weigel (1), Scheuman (2) ont vivement critiqué cette théorie et ont infirmé tous les résultats expérimentaux des précédents auteurs. O. Weigel, après avoir perfectionné leur appareillage, obtient pour la heulandite une courbe d'hydratation continue. La continuité des courbes de déshydratation a d'ailleurs été parfaitement démontrée par M. H. Hey pour la thomsonite, la mésothène. Un appareil ingénieux lui permet d'établir rapidement la surface $f(p, c, t) = 0$ représentant l'équilibre divariant, fonction de la tension p de la vapeur d'eau, de la quantité d'eau c qui renferme la zéolite à une température t . Cependant comme le suggère ce dernier auteur, les courbes discontinues observées d'abord par Beutell pendant l'hydratation des zéolites, bien que ne correspondant pas à l'équilibre véritable, indiquent une diminution de la vitesse d'hydratation et une stabilité plus grande du cristal quand son motif renferme un nombre entier de molécules H^2O .

La réversibilité du phénomène de la déshydratation apparaît ainsi comme un problème extrêmement complexe qui a le plus dérouté les chercheurs. G. Friedel (*op. cit.*) montrait dès 1896, par des mesures de densité, que la perte d'eau de l'analcime s'accompagne d'une contraction du cristal. C'est à cette contraction du réseau, d'autant plus importante que la zéolite a été portée plus longtemps à une température élevée, que Rinne (3), puis Scheumann attribuent la grande difficulté et parfois l'impossibilité qu'éprouve le cristal à réabsorber l'eau perdue.

Si l'on ne provoque pas, par un échauffement trop considérable, cette contraction du réseau cristallin, la

(1) Sitzungsber. Gesell. Naturw. Marburg, p. 48, 1919.

(2) Ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math. Phys. Kl., 73, p. 3, 1921.

(3) Ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math. Phys. Kl., vol. 72, p. 12, 1920.

zéolite déshydratée mise directement en contact avec l'eau la réabsorbe, souvent avec une énergie surprenante et un dégagement de chaleur considérable. G. Freidel, le premier, a eu l'idée que ces affinités libérées par le départ des molécules d'eau dans les zéolites déshydratées pouvaient être satisfaites par des molécules d'autres corps. L'expérience confirma largement cette hypothèse; c'est ainsi qu'il prouva que ces silicates déshydratés pouvaient absorber des quantités appréciables de corps tels que l'ammoniac, l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène, l'alcool éthylique, des matières colorantes, l'air. Après lui, F. Grandjean (1) constata que des vapeurs lourdes de mercure, de calomel, de cinabre, de soufre, d'iode sont absorbées par certaines zéolites avec autant d'énergie que les gaz légers; l'étude optique de ces zéolites si profondément modifiées indique toujours une orientation de la matière étrangère dans le réseau cristallin. G. Friedel, dans l'absorption de ces corps étrangers, établit l'existence d'un équilibre, et, pour plusieurs zéolites, il montra que 4 molécules H^2O étaient remplacées par 3 molécules NH^3 . Il ne semble pas que les nombreuses expériences faites depuis aient confirmé l'existence de rapports rationnels aussi simples. R. Nacken et W. Wolff (2) en déterminant les quantités de gaz tels CO^2, H^2, N^2 absorbés à différentes températures par la chabasie n'ont pu établir de relations simples. O. Weigel et E. Steinhoff (3) ont réussi à faire absorber rapidement à la chabasie déshydratée les alcools méthyliques, éthyliques, l'acide formique, mais les corps dont les molécules ont des volumes trop considérables tels que l'acétone, l'éther, la benzine ne le sont que très peu.

(1) Bull. Soc. Min., 33, p. 5, 1910.

(2) Cent. Min., p. 364, 388, 1921.

(3) Zeits. f. Krist., 61. p. 123, 1923.

E. Rabinowitsch (1), répétant ces expériences, eut l'idée ingénieuse d'utiliser l'affinité chimique résiduelle des zéolites aeshydratées pour réaliser la combinaison de l'hydrogène et de l'azote, en faisant absorber simultanément ces deux éléments; mais il ne put mettre en évidence la formation de molécules d'ammoniac.

Remplacement des bases.

Une propriété tout à fait remarquable des zéolites, qui suffit à elle seule à caractériser cette famille de minéraux, est la facilité avec laquelle il est possible de remplacer leur base par une autre sans que leur réseau cristallin soit détruit.

Déjà en 1858, H. Eichkorn, puis plus tard J. Lemberg, Thugutt montraient que l'on pouvait facilement remplacer dans les zéolites calcifères le calcium par les métaux alcalins, sodium ou potassium, dans les zéolites sodifères le sodium par un métal tel que le calcium. Les travaux sur ce sujet sont nombreux et l'on peut, parmi d'autres, citer le travail de Zoch (2) qui montra, dans cet échange de bases, l'existence d'une réaction d'équilibre, et une variation continue des caractères optiques. Ce dernier point établissait d'une façon péremptoire la conservation du réseau cristallin.

On a essayé de rattacher cette facilité d'échange des bases si particulière aux zéolites à leur conductibilité électrique, notablement plus grande que celle des autres silicates.

O. Weigel (3), en mesurant la résistance électrique de ces corps, constate qu'elle est fortement augmentée quand,

(1) Zeits. f. Phys. Chem. B. **16**, p. 43, 1932.

(2) Chemie der Erde, **1**, p. 219, 1913.

(3) Zeits. f. Krist. **58**, p. 183, 1923.

par élévation de température, ils se déshydratent. Aussi rattache-t-il cette grande conductibilité électrique, non à la mobilité des cathions, mais à celle des molécules d'eau. Cette conclusion prête à critique car la faculté d'échange des bases est, elle aussi, très diminuée quand la zéolite a perdu son eau. C'est ce qu'ont prouvé A. Beutell et K. Blaschke (1) pour la stilbite. Alors que tout le calcium de ce corps peut être remplacé par l'ammonium, en le plongeant simplement pendant quelques jours dans une solution de chlorure d'ammonium, pour la stilbite déshydratée 10 % du calcium seulement peut être remplacé, même après une action très prolongée. Aussi peut-on penser qu'après le départ de l'eau les atomes métalliques sont plus solidement fixés au réseau ; ce serait là une raison de l'augmentation de la résistance électrique du cristal et de la perte de la faculté d'échange de sa base constituante.

Si l'on fait agir sur une zéolite un sel facilement hydrolysable, aucune substitution ne se produit. Ainsi Kappen et Fischer ont le plus souvent constaté la destruction de la zéolite par l'action de solutions telles que celles de chlorure ferrique, de chlorure d'aluminium ou de zinc. En faisant agir un acide faible, ces auteurs espéraient substituer l'hydrogène au métal alcalin ou alcalino-terreux de la zéolite ; mais en même temps que ces métaux, l'acide, même très dilué, dissout une fraction notable d'aluminium. C'est un fait connu depuis longtemps que les acides forts agissant sur les zéolites ne laissent qu'un résidu de silice hydratée ; ce résidu, le plus souvent pulvérulent peut conserver la forme du cristal primitif et une certaine solidité dans les zéolites riches en silice. Dans ce dernier cas F. Rinne a constaté l'existence de caractères optiques

(1) Cent. Min., p. 142, 1915.

bien définis qui démontre, dans le squelette de silice, une structure rappelant celle de la zéolite primitive. G. Tschermak et ses élèves ont même voulu voir dans ces gels ou squelettes de silice l'acide silicique caractéristique de la zéolite.

Relations avec les outremer et les permutites.

La facilité avec laquelle on peut remplacer le métal d'une zéolite par un autre rapproche cette famille de silicates des minéraux du groupe sodalite-haüyne et des permutites. Ces aluminosilicates rappellent d'ailleurs par leur constitution chimique les zéolites ; on retrouve chez eux la même valeur du rapport moléculaire $\text{Al}^2\text{O}^3 : (\text{Ca}, \text{Na}^2) \text{O} = 1$, qui suggère de grandes analogies de structure.

Les minéraux naturels tels que la sodalite, la haüyne, la noséane, sont très voisins d'un grand nombre de produits artificiels ; ces derniers aluminosilicates alcalins renferment une certaine quantité de soufre dont dépend leur couleur. Ce soufre peut être remplacé facilement par d'autres éléments tels que le sélénium, le tellure : il présente la mobilité de l'eau des zéolites. De même, aux atomes alcalins, on peut substituer des métaux mono ou bivalents par simple contact avec des solutions de sels de ces métaux.

Il en est de même pour les permutites, corps amorphes préparés pour la première fois par R. Gans (1). Ils possèdent, à un degré plus considérable encore que les zéolites, cette propriété remarquable.

MÉTHODES ET APPAREILLAGES UTILISÉS

M'étant proposé de déterminer les relations de structure cristalline que peuvent présenter les zéolites, la nature de

(1) Jahrb. Preuss. Geol. Landes. 26, p. 179, 1905 et 27, p. 63, 1906.

l'eau, des bases qu'elles renferment, j'ai été amené à définir pour chacune d'elles les dimensions absolues de la maille cristalline, le groupe de symétrie, les divers atomes contenus dans cette maille. Ceci conduit à la formule chimique du « motif cristallin », c'est-à-dire du groupe d'atomes qui en se répétant indéfiniment, en obéissant aux opérations du groupe de symétrie, engendre le cristal tout entier.

J'ai utilisé pour cela la méthode classique dite du « cristal tournant ».

En faisant osciller le cristal successivement autour des trois directions de ses axes cristallographiques, on obtient les paramètres absolus par la mesure de l'intervalle des strates de taches de diffraction qui apparaissent sur les diagrammes, perpendiculairement à l'axe de rotation. L'application de la formule de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$, en déterminant les angles de réflexion du faisceau direct sur les plans réticulaires parallèles aux plans des axes, permet de contrôler les nombres trouvés précédemment. D'ailleurs tous les documents que fournit cette méthode peuvent être condensés dans un schéma simple que M. Ch. Mauguin désigne par « diagramme rétipolaire » du cristal. C'est le réseau polaire du cristal où chaque nœud (pqr) est affecté d'un symbole qui désigne l'intensité réfléchie par les plans réticulaires (pqr) du réseau primitif. Les diagrammes que l'on obtient avec la plupart des zeolites sont le plus souvent très compliqués et comportent un grand nombre de taches de diffraction : leur interprétation est grandement facilitée par l'emploi d'une méthode graphique due à M. Ch. Mauguin (1).

Du réseau polaire on déduit facilement le réseau primitif, c'est-à-dire le groupe de translations du cristal. Les dispa-

(1) Bull. Soc. Min., t. 48, 1926.

ritions systématiques des nœuds qui peuvent se produire dans le diagramme rétipolaire indiquent la présence d'axes hélicoïdaux, de mirages translatatoires. Le ou les groupes de symétrie possibles peuvent ainsi être déterminés.

Les dimensions de la maille élémentaire étant connues, on en déduit son volume v , et la masse des atomes qu'elle renferme $m = vd$, en multipliant ce nombre par la densité d du minéral. A partir de la composition chimique centésimale donnée par l'analyse chimique, on calcule les masses des différents éléments chimiques de la maille, et le nombre des différents atomes puisque leur masse est connue (masse atomique divisée par le nombre d'Avogadro). On a ainsi la constitution du motif cristallin.

L'appareil producteur de rayons X est un tube démontable Beaudouin, à anticathode interchangeable; le vide est entretenu par une pompe moléculaire Holweck. Le rayonnement le plus souvent utilisé est le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1,538.10^{-8}$ cm. Un filtre de nickel de 0,01 mm. d'épaisseur supprime le rayonnement $K\beta$.

Le cristal est placé au centre d'une chambre cylindrique à l'intérieur de laquelle se trouve enroulée une pellicule photographique. Le rayon de cette chambre photographique, égal à 38,2 mm., a soigneusement été contrôlé en utilisant un cristal de calcite dont l'intervalle des plans réticulaires parallèles au clivage a été déterminé avec une précision de $\frac{1}{600}$.

Un collimateur cylindrique en plomb, de 40 mm. de longueur, de 1 mm. de diamètre délimite le pinceau de rayons X. Celui-ci, horizontal, rencontre l'axe de rotation du cristal. Un moteur électrique fait osciller le cristal d'un mouvement uniforme, dans un domaine angulaire convenable, par

l'intermédiaire d'une came et de poulies dont l'une porte une graduation. Pour éviter le voile que produirait le faisceau direct en frappant la pellicule, la chambre et la pellicule photographique sont percées d'ouvertures qui laissent passer ce faisceau.

Appareil pour l'étude de la déshydratation des zéolites.

Pour suivre au moyen des rayons X la déshydratation des zéolites, l'idée la première qui se présente à l'esprit est l'emploi de la méthode dite « des poudres ». C'est celle qui a été le plus souvent utilisée (1). La poudre de la zéolite déshydratée peut être placée dans un petit tube de verre d'un borosilicate peu absorbant et convenablement fermé pour empêcher la réhydratation. Quelques essais faits avec la chabasie m'ont vite convaincu que cette méthode était pratiquement inapplicable. Les diagrammes Debye-Scherrer sont en effet d'une telle complexité que la plupart des raies de diffraction ne peuvent être séparées.

J'ai donc été conduit à utiliser les méthodes du cristal tournant et de Laue, qui donnent des documents plus facilement interprétables. La principale difficulté qui se présente quand on étudie par ces méthodes un cristal partiellement déshydraté est d'éviter sa réhydratation par l'humidité de l'air. Cette réhydratation, négligeable à la température ordinaire pour l'analcime, est extrêmement rapide pour la plupart des zéolites telles que la chabasie. Cette difficulté n'a pas toujours préoccupé les expérimentateurs qui ont utilisé ces méthodes. L. Vegard et Schjelderup (2) ont ainsi examiné au moyen de la chambre d'ionisation un cristal de chabasie déshydraté à 200° et 300°. F. Rinne (3), en uti-

(1) M. G. EVANS, Proc. Roy. Soc., SERI. A, vol. 134, p. 97, 1931.

GRÜNER, Zeitsch. f. Krist., 68, p. 363.

(2) Ann. d. Phys. 54, p. 146, 1917.

(3) Zeitsch. f. Krist. 59, p. 230, 1924.

lisant la méthode du cristal tournant, C. Slawson (1) celle de Laue, ont étudié la heulandite portée à différentes températures.

Pour saisir les modifications du réseau cristallin à un stade connu de la déshydratation, j'ai utilisé un dispositif permettant d'obtenir des radiogrammes avec un cristal porté à des températures croissantes jusqu'à 350°, dans une atmosphère de tension de vapeur d'eau constante. Pour cela le cristal, de petites dimensions, est placé dans un courant d'air chauffé par deux fours électriques disposés symétriquement de part et d'autre du cristal, perpendiculairement au faisceau de rayons X incident. L'intervalle des deux fours est environ de 2 cm. Ils sont constitués par deux tubes de fer de 15 mm de diamètre, de 30 cm de longueur ; l'intérieur est rempli de tiges de cuivre pour augmenter la surface de chauffe du courant d'air qui les traverse. Ces tubes, isolés par de l'amiante, comportent un enroulement d'un fil de nickel-chrome parcouru par le courant électrique. Un indicateur de débit, comprenant un manomètre sensible, contrôle la constance du courant d'air passant dans les tubes. Cet air est desséché préalablement dans de grands tubes à ponce sulfurique ; la tension de la vapeur d'eau reste donc sensiblement constante pendant toute une série d'expériences. Avant de prendre un diagramme, à une température déterminée, on a soin d'attendre suffisamment longtemps pour que le cristal possède son état d'équilibre. Un dosage de l'eau, dans des conditions identiques de température et de tension de vapeur d'eau, donne le nombre de molécules d'eau demeurant dans la maille élémentaire au moment de l'expérience.

Une difficulté réside dans la fixation du cristal sur son

(1) Amer. Min. 10, p. 305, 1925.

support, sans qu'il risque de se dérégler aux températures élevées. On peut utiliser un ciment, résistant pratiquement à des températures de l'ordre de 300° avec lequel on fixe le cristal sur un petit tube de silice fondue. La plaque photographique qui recueille les rayons diffractés, placée à environ 50 mm du cristal, risquerait d'être voilée, quand la température devient trop élevée ; aussi faut-il alors la refroidir au moyen d'un courant d'air froid.

Pour étalonner les deux fours, traversé par le courant d'air de débit constant, on utilise un couple thermo-électrique nickel-nickel chrome placé exactement à l'endroit qu'occupe le cristal pendant toute la série d'expériences. On peut ainsi vérifier que la température dans l'intervalle des deux fours est constante dans un volume sensiblement plus grand que celui du cristal, et tracer la courbe représentant, en fonction de l'intensité du courant électrique, cette température. D'ailleurs, pendant la prise des diagrammes, on a soin de laisser le couple thermo-électrique au voisinage immédiat du cristal, ce qui permet de vérifier la constance de la température.

Dans la planche 1, on peut apercevoir l'ombre des deux fours et celle du couple thermo-électrique.

SUR LA CHABASIE

La chabasie possède au plus haut degré les propriétés si singulières des zéolites. Elle se présente sous la forme de cristaux rhomboédriques le plus souvent maclés, soit par pénétration avec rotation de 60° autour de l'axe ternaire, soit par accollement suivant la face p (100) du rhomboèdre primitif, qui est une direction de clivage facile. L'étude des propriétés optiques de ces cristaux révèle un certain nombre d'anomalies (1); très faiblement biréfringents, ils sont tantôt positifs, tantôt négatifs. Une section perpendiculaire à l'axe ternaire montre, au microscope polarisant, six secteurs qui, entre nicols croisés, ont des extinctions différentes. Aussi les considère-t-on généralement comme des édifices mimétiques dont la symétrie ternaire ne serait due qu'à un groupement d'individus de symétrie inférieure, probablement tricliniques.

Détermination de la maille élémentaire.

J'ai déterminé les paramètres absolus pour des cristaux d'origines diverses (Orégon, Groenland, Bohême), ayant des compositions chimiques différentes. Pour faciliter leur étude aux rayons X par la méthode du cristal tournant, j'ai utilisé de petits cristaux bien homogènes et facilement orientables; tous présentaient comme faciès le rhomboèdre p (100), avec des facettes donnant d'assez bonnes images par réflexion pour permettre des réglages optiques. On a eu soin d'éviter les cristaux toujours maclés, que

(1) A. LACROIX, Min. de la France, t. 2, p. 258.

M. A. Lacroix désigne sous le nom de phacolite, avec comme faces dominantes b^2 (012) et c^1 ($\bar{1}11$).

De nombreux radiogrammes ont été pris en faisant successivement tourner le cristal autour de la direction de l'axe ternaire [111], d'un axe binaire $[1\ \bar{1}\ 0]$, d'une arête b [100].

L'interprétation de ces diagrammes montre que le réseau cristallin est rhomboédrique. La distance des nœuds du réseau suivant les directions des axes de symétrie $[1\ \bar{1}\ 0]$ et [111] sont :

$$a = 13,75\ \text{\AA} \quad \text{et} \quad c = 14,95\ \text{\AA}$$

ces nombres résultent de plusieurs mesures qui concordent toutes au 1/200 près. Il serait illusoire de prétendre à une précision plus grande avec l'appareillage employé; cette précision est limitée par les dimensions des taches de diffraction et par les déformations que subissent les pellicules photographiques au cours du développement et des lavages.

Le rapport $a : c = 1 : 1,087$ est un excellent accord avec le rapport $a : c = 1 : 1,086$ donné par les mesures d'angles.

Toutes les tentatives en vue de déceler une variation des paramètres pour des chabasies de compositions chimiques différentes sont restées infructueuses, les petites différences observées pouvant être imputées aux erreurs expérimentales. Il en résulte que toutes les chabasies, quelles que soient leur origine et leur constitution chimique, ont des réseaux cristallins quasi-identiques.

Les réflexions des différents ordres du pinceau de rayons X sur la face p (100) donnent, par application de la formule de Bragg $n\lambda = 2d \sin \Theta$, l'intervalle d_{100} des plans

réticulaires parallèles à la face de clivage. On trouve :

$$d_{100} = 9,31 \text{ \AA}$$

qui diffère notablement de la valeur 8,57 Å donnée par L. Vegard et H. Schjelderup (1).

Composition atomique du motif cristallin.

On attribue généralement à la chabasie la formule $\text{Si}^4 \text{Al}^2 (\text{Ca}, \text{Na}^2) \text{O}^{12} 6\text{H}_2\text{O}$. On peut, en dénombrant les différents atomes qui interviennent dans la maille élémentaire, se rendre compte de la validité de cette formule.

Puisque les dimensions de la maille élémentaire sont, à la précision des mesures près, de l'ordre du $\frac{1}{200}$, indépendantes de la composition chimique du cristal étudié, il est tout à fait légitime d'utiliser les nombreuses analyses chimiques que l'on a publiées sur des chabasies de gisements très divers. Ce fait se retrouvera dans ce travail pour d'autres zéolites. F. A. Bannister (2), qui s'est attaqué au même problème, n'a réussi lui aussi à mettre en évidence aucune variation des paramètres absolus pour différents échantillons de thomsonite, de mésotype dont l'analyse chimique avait été soigneusement déterminée par M. H. Hey. Cette indépendance du réseau cristallin vis-à-vis de la composition chimique du minéral présente un caractère de généralité qui dépasse le cadre des zéolites ; elle se manifeste avec plus d'intensité encore pour les micas qui, malgré une diversité extrême dans leur constitution chimique, possèdent, comme l'a montré M. Ch. Mauguin (3), des mailles cristallines identiques.

On peut donc admettre que le rhomboèdre élémentaire

(1) Ann. de Phys. **54**, p. 146, 1917.

(2) Min. Mag. vol. **23**, n° 137, 1932 vol. **23**, n° 139, 1932.

(3) Bull. Soc. Min., t. **51**, p. 283, 1928.

TABLEAU I

	1		2		3		4	
	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille
SiO ²	41,32	7,12	44,12	7,60	44,30	7,63	44,37	7,64
Al ² O ³	21,60	2,19	21,27	2,16	21,66	2,20	21,37	2,17
CaO	9,34	1,72	5,05	0,93	5,89	1,09	5,63	1,04
Na ² O	»	»	6,76	1,13	4,92	0,82	4,79	0,80
K ² O	6,46	0,71	1,23	0,13	2,00	0,22	2,04	0,22
H ² O	21,63	12,42	21,57	12,39	21,23	12,20	21,80	12,53
	100,35		100,00		100,00		100,00	
Oxygène	23,24		23,87		23,99		23,85	
$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2)\text{O}} =$	0,90		0,99		1,03		1,05	

	5		6		7		8	
	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille
SiO ²	45,62	7,84	45,73	7,89	46,33	8,01	47,22	8,16
Al ² O ³	20,08	2,03	20,25	2,05	21,87	2,23	18,90	1,92
CaO	8,91	1,64	8,90	1,645	10,40	1,92	9,98	1,85
MgO	»	»	»	»	»	»	0,60	0,15
Na ² O	2,57	0,428	2,23	0,373	0,95	0,159	1,38	0,231
K ² O	0,53	0,058	0,60	0,066	1,29	0,142	1,63	0,180
H ² O	22,49	12,89	22,44	12,91	19,16	11,04	20,97	12,08
	100,20		100,15		100,00		100,68	
Oxygène	23,91		24,01		24,92		24,51	
$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2)\text{O}} =$	0,96		0,99		1,00		0,80	

	9		10		11		12	
	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille
Si O ²	47,18	8,11	47,35	8,18	47,50	8,21	47,52	8,21
Al ² O ³	19,67	1,99	19,51	1,99	20,00	2,04	18,86	1,92
Ca O	9,74	1,794	10,24	1,90	10,20	1,89	10,43	1,93
Sr O	0,43	0,043	»	»	»	»	»	»
Na ² O	0,51	0,085	0,15	0,025	0,23	0,038	0,39	0,065
K ² O	0,37	0,041	1,43	0,157	1,24	0,136	1,18	0,130
H ² O	22,15	12,69	22,12	12,75	21,40	12,33	21,64	12,47
	100,05		100,80		100,57		100,04	
Oxygène	24,16		24,41		24,59		24,32	
$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2)\text{O}} = 1,01$			0,96		0,99		0,91	

	13		14		15	
	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille
Si O ²	47,91	8,28	48,32	8,35	48,36	8,36
Al ² O ³	18,14	1,85	18,81	1,91	18,62	1,90
Ca O	9,64	1,78	10,24	1,90	9,73	1,80
Na ² O	0,25	0,042	»	»	0,26	0,043
K ² O	2,56	0,282	1,92	0,211	2,56	0,282
H ² O	21,50	12,39	21,48	12,38	20,47	11,80
	100,00		100,77		100,00	
Oxygène	24,21		24,56		24,53	
$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2)\text{O}} = 0,88$			0,90		0,90	

	16		17		18		19	
	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille
SiO ²	48,39	8,33	49,05	8,48	49,17	8,50	49,61	8,57
Al ² O ³	20,49	2,07	19,11	1,95	18,18	1,85	18,11	1,84
CaO	3,57	0,657	9,61	1,78	10,14	1,88	9,46	1,75
MgO	3,14	0,803	»	»	»	»	»	»
Na ² O	»	»	0,43	0,07	0,38	0,064	0,45	0,075
K ² O	2,79	0,306	1,18	0,13	1,42	0,156	1,18	0,13
H ² O	21,62	12,38	21,40	12,33	21,27	12,26	21,19	12,21
	100,00		100,78		100,56		100,00	
	Oxygène 24,64		24,78		24,63		24,64	
	$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2)\text{O}} = 1,17$		0,99		0,88		0,95	

	20		21	
	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille	Composition centésimale	Constitution moléculaire de la maille
SiO ²	46,78	8,08	48,16	8,33
Al ² O ³	19,84	2,02	20,33	2,07
CaO	9,54	1,76	9,85	1,82
MgO	»	»	0,53	0,136
Na ² O	0,14	0,023	0,24	0,040
K ² O	3,15	0,347	0,62	0,068
H ² O	20,95	12,05	20,56	11,85
	100,40		100,29	
	Oxygène 24,34		24,93	
	$\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2)\text{O}} = 0,95$		1,00	

- 1 Chabasia, provenant des environs de Rome, analysée par F. ZAMBONINI,
N. J. B. Min. p. 94, 1902, II.
- 2 — Sicile, analysée par J. LEMBERG, Z. Deutsch.
Geo. Ges. 37, p. 979, 1885.
- 3 — Richmond, Australie, analysée par J. LEMBERG, Z. Deutsch.
Geo. Ges. 37, p. 977, 1885.
- 4 — Richmond, Australie, analysée par J. LEMBERG, Z. Deutsch.
Geo. Ges. 40, p. 644, 1888.
- 5 — Osterö, analysée par FERRÉ, Geol. För. Förh.
12, p. 20, 1890.
- 6 — Osterö, analysée par A. STERNBERG, Geol. För.
Förh. 12, p. 20, 1890.
- 7 — Bohême, analysée par C. F. RAMMELSBERG,
Handb. d. Mineralch. 617, 1873.
- 8 — — analysée par R. GANS, J. Preusz. Geol.
L. A. 26, 185, 1905.
- 9 — Colorado, analysée par W. F. HILLEBRAND, Bull.
Geol. surv. U. S. 20, p. 24, 1885.
- 10 — Bohême, analysée par J. LEMBERG, Z. Deutsch.
Geo. Ges. 37, p. 973, 1885.
- 11 — — analysée par J. LEMBERG, Z. Deutsch.
Geo. Ges. 28, p. 556, 1876.
- 12 — — analysée par RAMMELSBERG, Handb. d.
Mineralch. p. 56, 1886.
- 13 — — analysée par RAMMELSBERG, Pogg. Ann.
49, p. 211, 1840.
- 14 — — analysée par RAMMELSBERG, Hand. d.
Mineralch. p. 61, 1886.
- 15 — — analysée par RAMMELSBERG, Pogg. Ann.
49, p. 211, 1840.
- 16 — Suisse, analysée par G. BISCHOFF, Bull. Soc.
Vaud. 16, p. 15, 1876.
- 17 — Bohême, analysée par RAMMELSBERG, Hand. d.
Mineralch. suppl. I, p. 57, 1886.
- 18 — — analysée par RAMMELSBERG, Hand. d.
Minéralch. suppl. I. p. 57, 1886.
- 19 — — analysée par J. LEMBERG, Z. Deutsch.
Geo. Ges. 22, p. 354, 1870.
- 20 — Faröer, analysée par R. BERNERT, Sitzber.
Wiener Ak. 126, p. 546, 1917.
- 21 — Bohême, analysée par A. PALTAUF, Sitzber.
Wiener Ak. 126, p. 546, 1917.

possède un volume constant égal à $v = 817.10^{-24}$ cm³. Les densités des échantillons étudiés ont été déterminées avec la balance de Westphal en faisant flotter les petits cristaux dans un mélange d'iodure de méthylène et de benzine.

Voici les nombres trouvés :

2,083	(cristaux provenant du	Groenland)
2,080	(— — —	de l'Orégon)
2,097	(— — —	de Bohême)

Ces nombres permettent le calcul de la masse des différents motifs cristallins. Les analyses chimiques ont été empruntées à « Handbuch der Mineral-Chemie » de Doelter. On a eu soin d'éliminer à priori les analyses douteuses, celles par exemple dont la somme des différents constituants n'est pas comprise entre 99,70 et 100,80.

Dans le tableau I figurent, avec la composition centésimale de chabasies d'origines diverses, les nombres des différentes molécules contenues dans la maille. La somme des atomes d'oxygène a été mise en évidence ainsi que les rapports $\frac{\text{Al } ^2\text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2)\text{O}}$.

Tandis que les atomes électropositifs interviennent en nombres variables, souvent fractionnaires, on trouve toujours pour les atomes d'oxygène (1), seul élément électronégatif, un nombre constant et égal à 24. Les nombres trouvés sont pour la plupart légèrement supérieurs à 24, mais en diffèrent peu ; et les petits écarts sont certainement imputables, pour la majeure partie, aux erreurs de l'analyse chimique qui s'accumulent sur cet élément non dosé directement ; ils peuvent aussi provenir des variations,

(1) Il n'est pas tenu compte des oxygènes appartenant aux molécules d'eau

TABLEAU II

Composition atomique du motif cristallin.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	7,35	7,64	7,63	7,66	7,87	7,89	7,71	7,99	8,06	8,05
Al	4,52	4,34	4,40	4,36	4,08	4,09	4,29	3,77	3,96	3,91
Ca	1,77	0,93	1,09	1,05	1,65	1,64	1,85	1,81	1,78	1,86
Mg	»	»	»	»	»	»	»	0,15	»	»
Sr	»	»	»	»	»	»	»	»	0,04	»
Na	»	2,27	1,64	1,61	0,86	0,75	0,31	0,45	0,17	0,05
K	1,46	0,26	0,44	0,44	0,12	0,13	0,27	0,36	0,04	0,30
H ² O	12,80	12,40	12,20	12,60	12,94	12,90	10,63	11,83	12,60	12,54
Si + Al	11,87	11,98	12,03	12,02	11,95	11,98	12,00	11,76	12,02	11,96
Ca + Na	3,23	3,46	3,17	3,10	2,63	2,52	2,43	2,77	2,03	2,21
Ca + Na ²	2,50	2,19	2,13	2,07	2,14	2,08	2,14	2,36	1,92	2,03

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Si	8,01	8,11	8,21	8,16	8,18	8,11	8,21	8,28	8,35	7,97	8,20
Al	3,97	3,79	3,66	3,74	3,71	4,04	3,77	3,60	3,59	3,97	3,99
Ca	1,84	1,91	1,77	1,85	1,76	0,64	1,72	1,83	1,71	1,75	1,76
Mg	»	»	»	»	»	0,78	»	»	»	»	0,13
Na	0,07	0,13	0,08	»	0,08	»	0,14	0,12	0,15	0,04	0,08
K	0,26	0,25	0,56	0,41	0,55	0,60	0,25	0,30	0,25	0,63	0,13
H ² O	12,04	12,31	12,28	12,10	11,54	12,16	11,95	11,94	11,90	11,88	11,41
Si + Al	11,98	11,90	11,87	11,90	11,89	12,15	11,98	11,88	11,94	11,94	12,19
Ca + Na	2,17	2,29	2,41	2,26	2,39	2,02	2,11	2,25	2,11	2,47	2,10
Ca + Na ²	2,00	2,10	2,09	2,05	2,07	1,72	1,91	2,04	1,91	2,11	1,99

d'ailleurs faibles, dans la densité des minéraux analysés par rapport à celle adoptée dans les calculs.

Les valeurs de rapport $\frac{\text{Al}^2 \text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2) \text{O}}$ diffèrent peu de 1 ; il en résulte que la somme Si + Al demeure voisine de 12, moitié du nombre total des atomes d'oxygène. Cette somme figure dans le tableau II, où les différents atomes qui interviennent dans le motif cristallin ont été dénombrés en supposant que la maille renferme exactement 24 atomes d'oxygène. On constate que la plupart des nombres sont compris entre 11,94 et 12,06, ce qui suppose pour la détermination de la somme Si + Al une précision des analyses chimiques de 0,3 %.

Les anciens minéralogistes se sont davantage préoccupés, plutôt que de la variation des quantités relatives de silicium et d'aluminium, des variations relatives du calcium et des métaux alcalins. On peut constater, dans le tableau II, que ces différents atomes varient respectivement dans d'assez grandes limites. En 1925 A. N. Winchell développant pour les zéolites les idées si fécondes de G. Tschermak pour l'interprétation chimique des feldspaths, s'est efforcé de montrer que les différentes chabasies forment une série isomorphe dont les constituants extrêmes ont pour composition : $\text{Ca}^7 \text{Al}^{14} \text{Si}^{26} \text{O}^{80}$ et $\text{Na}^4 \text{Ca}^3 \text{Al}^{10} \text{Si}^{30} \text{O}^{80}$, avec le remplacement isomorphique $\text{SiNa} \rightarrow \text{AlCa}$, si fréquent dans les feldspaths calco-sodiques. Une telle substitution présente ce caractère de laisser invariable le nombre total des atomes présents. Or si l'on ne tient compte que des analyses offrant les plus grandes garanties d'exactitude, la somme Si + Al reste bien constante, mais on peut constater que la somme des métaux alcalins et alcalino-terreux varie largement au-delà des limites que pourraient expliquer les erreurs d'analyse ; la somme $\text{Ca} + \text{Na}^2$

subit des variations plus petites ; ce remplacement $\text{Na}^2 \longrightarrow \text{Ca}$ apparaîtrait plus fréquent. Cependant il ne semble pas que ces seuls modes de remplacement isomorphiques suffisent pour expliquer toutes les variations dans la composition chimique ; en examinant attentivement les données de l'analyse chimique, on peut manifester des remplacements plus complexes. Toutes les analyses donnent un déficit de calcium, si l'on admet que le motif cristallin renferme 2 atomes Ca. Ainsi dans les chabasies riches en alumine, c'est-à-dire renfermant plus de 4 atomes Al dans la maille, et riches en alcalis, les remplacements peu communs $\text{AlNa}^3 \longrightarrow \text{SiCa}$, $\text{AlNa}^7 \longrightarrow \text{SiCa}^3$ semblent probables (analyses 1,2-3,4,5,6,7) ; la somme Si + Al y reste constante, la somme des valences s'y trouve conservée ainsi que la neutralité électrique de l'édifice. Dans les chabasies riches en silice, qui renferment plus de 8 atomes Si dans la maille, les substitutions les plus probables semblent être $\text{SiNa} \longrightarrow \text{AlCa}$, $\text{Na}^2 \longrightarrow \text{Ca}$.

En résumé la maille élémentaire de la chabasie renferme un motif cristallin dont la composition s'écarte peu de $\text{Si}^8 \text{Al}^4 \text{Ca}^2 \text{O}^{24} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. Dans une même chabasie ce motif ne se répète pas identique à lui-même dans toutes les mailles où seul apparaît comme invariable le groupement d'atomes $(\text{Si}, \text{Al})^{12} \text{O}^{24}$ qui réalise l'infrastructure rigide de l'édifice cristallin. Des remplacements isomorphiques modifient en général la constitution de ce motif pour des chabasies d'origines différentes. Ils semblent n'obéir qu'à cette règle de garder constante la somme Si + Al, tout en respectant l'équilibre des valences, et les modes de substitution généralement admis $\text{Ca} \longrightarrow \text{Na}^2$, $\text{SiNa} \longrightarrow \text{AlCa}$ ne suffisent pas toujours pour expliquer toutes les variations que l'on constate dans la composition chimique.

Groupe de symétrie.

Les diagrammes de rayons X indiquent un réseau rhomboédrique ; la présence de réflexions intenses sur des plans réticulaires de notations telles que (111), (113), (113), (227), (335), (229) prouvent l'absence des plans symétrie translatatoires et élimine les groupes de symétrie C_{3v}^6 (R 3 c), et D_{3d}^6 (R 3 c). Les groupes de symétrie que tolèrent les diagrammes de rayons X sont les suivants : C_3^4 (R 3), C_{3i}^2 (R 3), C_{3v}^5 (R 3 m), D_3^4 (R 3 2) et D_{3d}^5 (R 3 m). La chabasie appartient probablement au groupe D_{3d}^5 , puisqu'elle ne manifeste pas de mériédrie.

Discussion de la symétrie.

Cependant cette symétrie ternaire apparaît à première vue incompatible avec la composition du motif $Si^8 Al^4 Ca^2 O^{24} \cdot 12 H_2O$.

Il est impossible de satisfaire à la symétrie ternaire et aux conditions de symétrie du groupe D_{3d}^5 (R 3 m) si l'on admet que les 8 atomes de silicium jouent dans la structure un rôle semblable ainsi que les 4 atomes d'aluminium. D'autre part il est peu raisonnable pour des raisons d'ordre chimique, de supposer l'accumulation sur la diagonale de la maille rhomboédrique de longueur 14,95 Å d'un nombre aussi grand d'atomes électropositifs que 2 Si^{+4} , 1 Al^{+3} et 2 Ca^{+2} afin de satisfaire aux lois de symétrie du groupe D_{3d}^5 (R 3 m). Aussi faut-il admettre, comme l'a fait W. H. Taylor pour l'analcime, que les 8 Si^{+4} et les 4 Al^{+3} , de volumes atomiques petits comparés au volume des autres atomes, ont dans la structure des arrangements analogues ; comme d'autre part ces atomes ionisés, de poids atomiques peu différents, ont des pouvoirs de diffraction très voisins, les rayons X

ne peuvent les distinguer, et ceci explique le réseau rhomboédrique qu'ils manifestent. La symétrie ternaire de la chabasie ne peut donc être qu'une symétrie approchée. Faut-il en conclure que la maille, mise en évidence par les rayons X, est constituée d'individus de symétrie inférieure? Cette conclusion serait conforme à celle des minéralogistes tels que Becke, à la suite de l'étude des propriétés optiques si singulières de ce corps. On peut aussi imaginer un arrangement ternaire des 24 oxygènes; les siliciums et les aluminiums occuperaient indifféremment dans la maille, sans obéir à aucune loi, 12 positions homologues; dans ce cas, la symétrie ternaire de la chabasie n'aurait qu'une valeur statistique.

Arrangement des atomes.

C'est un tel arrangement, obéissant aux lois de symétrie du groupe D_{3d}^5 ($R \bar{3} m$) que l'on s'est efforcé d'établir. On est parti de cette idée directrice que la chabasie, silicate du type $(Si, Al)^n O^{2n}$, doit avoir une structure essentiellement constituée par un assemblage d'atomes d'oxygène au contact, arrangés tétraédriquement autour des atomes ionisés Si^{+4} ou Al^{+3} , chaque oxygène étant commun à 2 tétraèdres conformément à la formule $(Si, Al)^n O^{2n}$. C'est le mode d'arrangement imaginé pour les feldspaths par Machatschki, qui se réalise dans l'analcime, comme l'a démontré W. H. Taylor (1), dans la sodalite et les outremers, ainsi qu'il ressort des travaux de Jaeger (2), de Pauling (3), de T. W. Barth (4). La structure de la sodalite établie par Pauling et sensiblement confirmé par T. W.

(1) Zeitsch. Krist. **74**, p.1, 1930.

(2) Trans. Faraday Soc. **25**, p.320, 1929. et Bull. Soc. Min. **53**, p. 183, 1930.

(3) Zeitsch. Krist. **74**, p.213, 1930.

(4) Zeitsch. Krist. **83**, p.405, 1932.

Barth pour ce corps et les minéraux voisins, haüyne, noséane, doit d'ailleurs présenter, avec celle de la chabasie, de grandes analogies; ces corps possèdent une maille cubique dont l'arête est voisine de celle du rhomboèdre de la chabasie, peu différent d'un cube puisque son angle plan a pour valeur $94^{\circ}24'$. — Ces arêtes ont pour longueur :

8,89 Å pour la sodalite, 9,04 Å pour la noséane,

9,11 Å pour la haüyne et 9,37 Å pour la chabasie.

D'autre part les motifs cristallins de ces corps sont

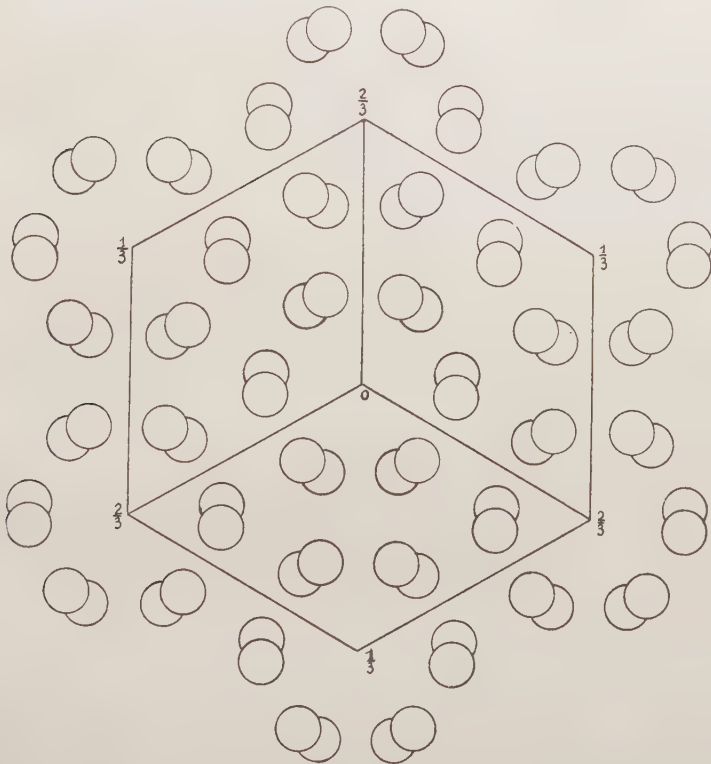


fig. 1.

essentiellement constitués par le groupement d'atomes $(\text{Si}^6 \text{Al}^6 \text{O}^{24})^{-6}$, qui rappellent le motif $(\text{Si}^8 \text{Al}^4 \text{O}^{24})^{-4}$ de la chabasia. Cependant les analogies ne peuvent être poussées trop loin ; le motif cristallin des outremers, plus symétrique que celui de la chabasia, correspond à un réseau cubique, et les diagrammes de rayons X diffèrent profondément de ceux donnés par la chabasia. Ainsi, pour ces corps, les plans réticulaires (pqr) dont la somme des caractéristiques est de la forme $p + q + r = 2k + 1$, ont un pouvoir de réflexion extrêmement petit, sinon nul ; au contraire de tels plans pour la chabasia donnent des réflexions intenses.

Le groupe de symétrie D_{3d}^5 ($R \bar{3} m$), sur lequel repose toute la structure, est illustré par la figure 1. Un point quelconque de la maille forme, avec ceux qui s'en déduisent par les opérations de symétrie du groupe, 12 points homologues. Ils ont pour coordonnées (1) :

$$\begin{array}{cccccc} x \ y \ z & ; & y \ z \ x & ; & z \ x \ y & ; & \bar{y} \ x \ z & ; & x \ z \ \bar{y} & ; & z \ \bar{y} \ x \\ \bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z} & ; & \bar{y} \ \bar{z} \ \bar{x} & ; & \bar{z} \ \bar{x} \ \bar{y} & ; & \bar{y} \ \bar{x} \ \bar{z} & ; & \bar{x} \ \bar{z} \ \bar{y} & ; & \bar{z} \ \bar{x} \ \bar{y} \end{array}$$

Ils se réduisent à 6 si ce point est situé, soit dans un plan de symétrie, soit sur un des axes binaires. Les coordonnées des points homologues, dans ce cas, sont :

$$(h) \pm (u \ u \ v \ ; \ u \ v \ \bar{u} \ ; \ v \ u \ u) \ ;$$

$$(f) \pm (u \ \bar{u} \ o \ ; \ \bar{u} \ o \ u \ ; \ o \ u \ \bar{u}) \ ;$$

$$(g) \pm (u \ \bar{u} \ \frac{1}{2} \ ; \ \bar{u} \ \frac{1}{2} \ u \ ; \ \frac{1}{2} \ u \ \bar{u}) \ ;$$

Les points homologues se réduisent à 2 s'ils sont sur l'axe ternaire :

$$\pm (u \ u \ u)$$

(1) R. W. G. WYCKOFF. The analytical expression of the results of the theory of space groups.

Placer dans la maille tous les atomes du motif est un problème à 13 paramètres, si l'on admet que les siliciums et les aluminiums jouent des rôles parfaitement identiques et si l'on place les 2 atomes Ca sur l'axe ternaire.

Ce serait un problème inextricable, avec les seules données des radiogrammes où les observations des intensités des taches de diffraction sont purement qualitatives, si l'on n'était guidé par les structures déjà établies pour un certain nombre de silicates. Cependant ces renseignements expérimentaux, bien qu'imprécis, suffisent pour éliminer toute structure qui ne se rapproche pas de la structure véritable avec une approximation suffisante; on en est convaincu quand on s'aperçoit qu'un changement petit des paramètres des atomes bouleverse complètement l'ordre de classement, par intensités croissantes, des taches de diffraction.

Arrangement des atomes d'oxygène.

Les 24 atomes d'oxygène ont été placés en 4 systèmes de 6 points homologues, situés dans les plans de symétrie, et sur les axes binaires. Les coordonnées d'un atome appartenant à chacun de ces 4 systèmes sont :

$$\begin{array}{rcl} 0 & 0,34 & -0,34 \\ 0,14 & 0,50 & -0,14 \\ 0,35 & 0,35 & -0,02 \\ 0,13 & 0,50 & 0,13 \end{array}$$

Ces atomes se trouvent ainsi répartis en des points formant des tétraèdres ayant un sommet commun; les arêtes de ces tétraèdres ont pour longueurs 2,90 Å, 2,60 Å, 2,55 Å, 2,90 Å, 2,85 Å et 2,75 Å.

Arrangement des siliciums et des aluminiums.

Ces atomes occupent 12 positions homologues; les coordonnées de l'un de ces atomes sont : 0,23 0,44 —0,01. Ils sont placés à l'intérieur des tétraèdres d'oxygène, mais non exactement au centre, puisque la distance aux 4 oxygène qui les entourent est : 1,60 1,50 1,75 et 2,2 Å.

On peut, dans un tel assemblage, mettre en évidence

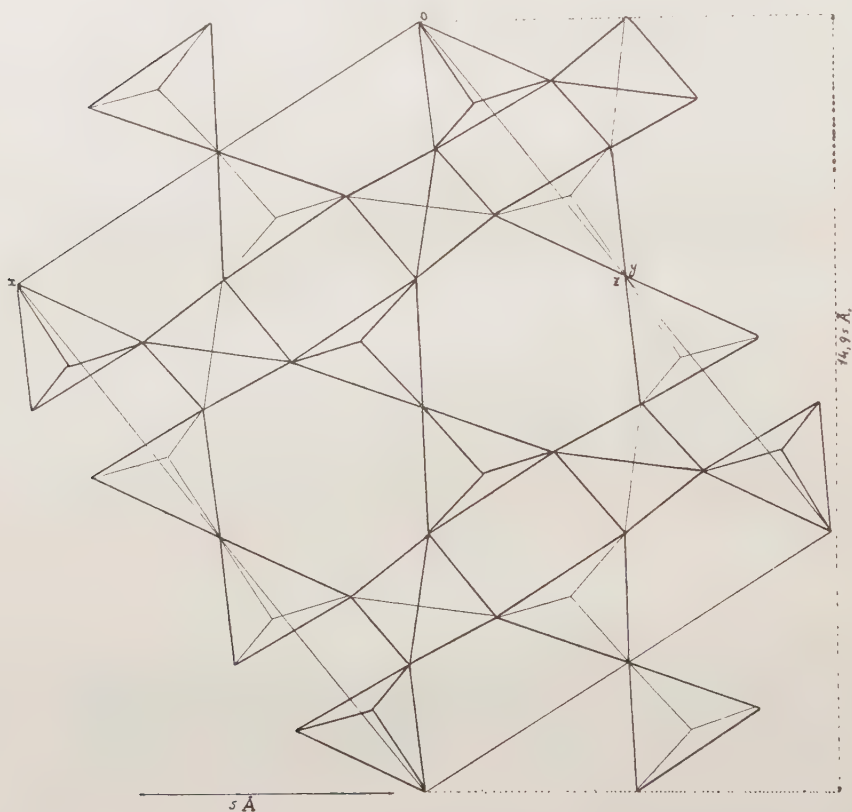


fig. 2. — Projection sur le plan (011)

des anneaux de 6 tétraèdres d'atomes d'oxygène, séparés le long de l'axe ternaire par la distance de 7,5 Å; ces anneaux, au nombre de 2 par maille, et reliés aux anneaux homologues des mailles voisines, rappellent ceux que l'on trouve dans les structures de l'émeraude, de l'analcime, des outremers. Cette façon d'envisager la structure est illustrée par les figures 2 et 3 qui sont des projections du réseau sur un plan de symétrie (011) et sur le plan a' (111). Ces représentations font apparaître avec une grande netteté, de larges canaux parallèles à la direction [111] de l'axe ternaire de la maille, qui offrent un facile passage aux atomes mobiles tels que les calciums et aux

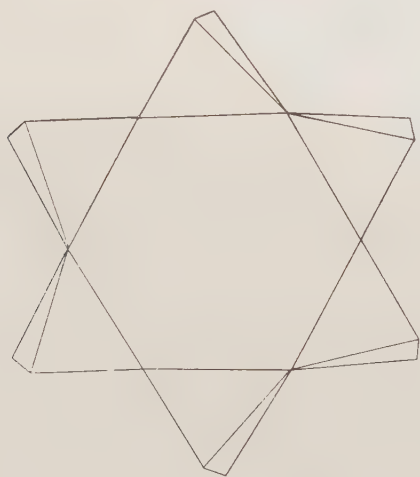


figure 3. — Projection sur le plan (111)

molécules d'eau. C'est à l'existence de ces larges voies vides d'atomes, dans cet édifice à armature solide rappelant celle des diverses variétés de silice, que l'on doit en toute évidence attribuer à la chabasie ses propriétés si singuliè-

maillon comprend 4 tétraèdres arrangés autour d'un axe de symétrie pseudo-quaternaire; comme les tétraèdres sont sensiblement réguliers, la maille rhomboédrique est voisine d'un cube.

Arrangement des atomes de calcium.

Les 2 atomes de calcium, pour obéir aux lois de symétrie du groupe D_{3d}^5 ($R \bar{3} m$), doivent se trouver sur l'axe ternaire de la maille; il est naturel de rechercher ces atomes électropositifs au voisinage des atomes d'oxygène électronégatifs et sur l'axe de symétrie au voisinage des points de coordonnées :

$$0,23 \quad 0,23 \quad 0,23 \quad ; \quad 0,77 \quad 0,77 \quad 0,77$$

ces points sont situés entre 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre très aplati dans la direction de l'axe ternaire et leurs distances à ces atomes est de l'ordre de 2,8 Å, assez peu différente de la distance 2,4 Å, le plus souvent observée dans la liaison Ca-O. Mais cette position des atomes de calcium ne rend nullement compte des intensités des réflexions du faisceau de rayons X sur certains plans réticulaires, en particulier des réflexions des différents ordres sur les plans (111).

L'examen de l'arrangement des atomes d'oxygène montre des positions convenables où l'atome de calcium est entouré par 6 oxygènes à des distances voisines de 2,5 Å. Une telle position se trouve, par exemple, au point de coordonnées $0,25 \ 0,25 \ 0,25$ qui dans la maille possède 5 points homologues. Dans ce cas il faudrait admettre une distribution statistique des 2 atomes Ca que renferme la maille en 2 de ces 6 points homologues; une telle solution a été adoptée par W. H. Taylor pour l'analcime où les 16

atomes de sodium du motif cristallin occupent 16 positions d'un système de 24 points homologues. Tous les essais dans cette voie ont été plus ou moins en désaccord avec les résultats expérimentaux; dans la solution adoptée finalement, qui rend le mieux compte des diagrammes obtenus, les 2 atomes Ca occupent sur l'axe ternaire les points de coordonnées :

0,17 0,17 0,17; 0,83 0,83 0,83.

Chaque calcium se trouve ainsi entre 3 atomes d'oxygène à la distance relativement considérable de 3 Å, au contact avec 3 molécules d'eau. Cette solution sera discutée un peu plus loin.

Arrangement des molécules d'eau.

La structure adoptée présente, dans chaque maille 12 grandes cavités communiquant avec les larges canaux parallèles à l'axe ternaire. C'est dans ces cavités que se placent les molécules d'eau en des positions qui peuvent être définies de la manière suivante: six molécules H_2O , dans des positions homologues dont l'une a pour coordonnées 0,31 0,70 0,31, ne sont entourées que par des atomes d'oxygène; six molécules H_2O dans des positions telles que celle de coordonnées 0,14 0,14 0,08, sont au contact des atomes de calcium. Les 12 molécules d'eau de la maille n'auraient donc pas dans cette structure des rôles identiques. Cette solution sera discutée dans l'étude de la déshydratation.

Synthèse des résultats et contrôle expérimental.

En résumé le réseau de la chabasie admet pour groupe de symétrie le groupe D_{3d}^5 ($R \bar{3} m$); la maille élémentaire renferme: 8 Si et 4 Al répartis en 12 points homologues, les

coordonnées de l'un de ces points sont 0,23 0,44 — 0,01.
24 oxygènes répartis en 4 systèmes de 6 points homologues, les coordonnées d'un atome appartenant à chacun de ces systèmes sont :

$$\begin{array}{llll} 0 & 0,34 - 0,34; & 0,14 & 0,50 - 0,14; \\ 0,35 & 0,35 - 0,02; & 0,13 & 0,50 \quad 0,13 \end{array}$$

2 calciums aux points de coordonnées ; 0,17 0,17 0,17
0,83 0,83 0,83

12 H²O répartis en 2 systèmes de 6 points homologues :

$$0,31 \quad 0,70 \quad 0,31 \text{ et } 0,14 \quad 0,14 \quad - 0,08.$$

Le contrôle expérimental est fourni par la comparaison des intensités des taches de diffraction observées sur les clichés et des intensités calculées à partir de la position des atomes. L'intensité du faisceau de rayons X monochromatiques, réfléchi par une face (pqr) de grande étendue d'un cristal en mosaïque, est donnée par la formule (1).

$$I_{pqr} = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F_{pqr}^2$$

K est une constante pour un cristal et une radiation donnée, et reste la même pour tous les plans réticulaires (pqr); F_{pqr} est le facteur de structure qui tient compte du pouvoir de diffraction de tous les atomes dans la direction définie par l'angle θ et de leur arrangement dans la maille. Soit f_o le pouvoir de diffusion d'un des atomes de la maille, par exemple d'un oxygène, dans la direction du faisceau réfléchi par les plans réticulaires (pqr). Le facteur de structure f_{oxy} pour tous les oxygènes contenus dans la maille est :

$$f_{oxy} = f_o \sum e^{2\pi i (px + qy + rz)} \text{ la somme } \Sigma \text{ étant étendue à tous}$$

(1) W. L. BRAGG ET J. WEST, Z. f. Krist. **69**. 1920, p.118.

les atomes d'oxygène; le facteur F_{pqr} est la somme des termes tels que f_{oxy} . Les valeurs de f_o sont données en en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, pour un grand nombre d'atomes, dans un mémoire de R. W. James et G. W. Brindley (1); ces nombres ne conviennent que pour l'atome au repos, c'est-à-dire dépourvu d'agitation thermique; si cette agitation thermique doit être assez faible pour les atomes du motif (Si, Al)¹² O²⁴, solidement liés les uns aux autres, elle doit être loin d'être négligeable pour les molécules H²O et aussi, dans la structure admise, pour les atomes Ca, dont la distance aux oxygènes voisins, de l'ordre de 3 Å, est notablement plus grande que la distance 2,4 Å que l'on rencontre habituellement pour la liaison Ca-O. Les nombres de R. W. James et G. W. Brindley pour les molécules H²O et les atomes ionisés Ca seraient, pour cette raison, trop forts, et c'est ce que semblent indiquer les données expérimentales.

La formule $I_{pqr} = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F_{pqr}^2$ ne s'applique en toute rigueur que dans le cas d'une réflexion sur une face cristalline suffisamment grande; cette condition n'est guère réalisée pour tous les plans réticulaires étudiés sur les clichés; toutes ces causes d'erreur justifient les comparaisons purement qualitatives des intensités des taches de diffraction, qui ont été classées simplement en taches très intenses (t. i.), intenses (i.), assez intenses (a. i.), moyenne (m.), faibles (f.), très faibles (t. f.).

Dans le tableau suivant, il n'a été tenu aucun compte de l'influence des molécules d'eau; autrement dit les nombres donnés ne conviennent, en toute rigueur, qu'au

(1) Philos. Mag. **12**, p. 81, 1931.

crystal de chabasie déshydraté; cette contribution des molécules d'eau au phénomène de diffraction régulier est d'ailleurs faible et son importance sera discutée dans un prochain chapitre. Dans la première colonne sont indiquées

Indices des plans réticulaires	Facteur de structure	$\sqrt{I}$	Intensités observées
(100)	+ 32	114	t. i.
(200)	+ 44	108	t. i.
(300)	— 13,5	26	f.
(400)	+ 25	40	m.
(500)	+ 64	75	i.
(111)	+ 88	386	t. i.
(222)	— 5	9	f.
(333)	+ 90	113	i.
(444)	+ 9,5	10	t. f.
(555)	— 43,5	44	m.
(666)	+ 90	127	i.
(110)	— 115	315	t. i.
(112)	+ 36	118	t. i.
(113)	— 22	39	i.
(114)	+ 71	103	i.
(120)	— 4	10	f.
(130)	— 54	96	t. i.
(140)	+ 36	54	m.
(210)	— 4,5	10	f.
(210)	— 2	4	i.
(220)	— 74	140	i.
(230)	— 28	45	i.
(633)	+ 150	167	i.
(632)	+ 24	27	f.
(630)	— 26	20	f.
(632)	+ 68	74	m.

les notations des divers plans réticulaires, dans la seconde les valeurs du facteur de structure, dans la troisième la racine carrée de l'intensité calculée; dans la quatrième

sont notées les intensités des taches de diffraction observées sur les diagrammes.

L'accord, entre les intensités théoriques et les résultats expérimentaux, est satisfaisant, sauf cependant pour la tache de diffraction ($2\bar{1}0$). Il le serait davantage si le pouvoir de diffusion de l'atome Ca était inférieur aux nombres donnés par les tables de James et Brindley.

REMPLACEMENT DU CALCIUM PAR LE BARYUM

Je me suis proposé de remplacer le calcium contenu dans la chabasie par un métal de même valence et de nombre atomique très différent, tel que le baryum, avec le dessein de déceler, par des spectrogrammes de rayons X, les modifications de structure présentées par les cristaux transformés.

Dans une première expérience, des cristaux de chabasie de Bohême furent chauffés au bain-marie, pendant trois jours, dans une solution concentrée de chlorure de baryum. L'augmentation de poids indique qu'une petite fraction seulement du calcium, de l'ordre du $1/20$, est remplacée dans ces conditions par le baryum; les cristaux conservent leur transparence et leur forme primitive. L'examen des propriétés optiques au microscope polarisant et les diagrammes de rayons X montrent que dans ce cas le réseau cristallin reste identique à lui-même.

Pour avoir une transformation plus complète, j'ai chauffé, en tube scellé à 160° , pendant 200 heures, environ 0,200 gr. de petits cristaux de chabasie de Bohême, de densité 2,097, dans une solution très riche en chlorure de baryum. A la fin de l'opération, les cristaux ont perdu leur transparence et sont devenus blancs opaques; bien que plus fragiles, ils conservent leur forme primitive.

Le dosage du baryum dans ces cristaux, par précipitation du sulfate de baryum, indique que 100 grammes de ceux-ci proviennent de 89,8 grammes de chabasia naturelle. Les 7/10 environ du calcium ont été remplacés, dans cette expérience, par le baryum.

J'ai déterminé la densité de plusieurs de ces petits cristaux transformés, en prenant soin d'éliminer toute bulle d'air occluse dans les fissures. Elle a été trouvée égale à 2,348, alors que les cristaux primitifs ont pour densité 2,097. Cette mesure permet de calculer immédiatement l'augmentation de poids qu'éprouve la chabasia quand le baryum est ainsi substitué au calcium, en faisant l'hypothèse que cette modification se fait sans variation de volume. 100 grammes de chabasia baryée proviennent de

$$100 \frac{2,097}{2,348} = 89,5 \text{ grammes}$$

du produit primitif. La concordance de ce nombre, avec celui donné par l'analyse chimique confirme l'hypothèse faite : l'introduction du baryum à la place du calcium s'est produite sans variation de volume sensible.

Etude aux rayons X.

Plusieurs diagrammes de cristal tournant furent pris avec ces cristaux. Bien qu'aussi profondément transformé, le corps conserve une structure cristalline et les diagrammes révèlent un réseau sensiblement identique au réseau primitif. C'est ainsi que les diagrammes obtenus en faisant tourner le cristal autour d'une arête b $[100]$ peuvent être superposés à ceux que donne un cristal de chabasia naturelle. La distance des plans réticulaires parallèles à la face p (100) n'a pas varié, ainsi que la distance des nœuds du réseau sur les rangées parallèles à la direction $[100]$. *La maille cristalline a conservé les mêmes dimensions ;*

et ce résultat est en bon accord avec celui qu'indiquent l'analyse chimique et la détermination des densités des cristaux avant et après leur transformation. Bien que l'estimation des intensités des taches de diffraction soit toujours sujette à caution sur ces diagrammes, sensiblement moins beaux que ceux obtenus avec la chabasie naturelle, des observations nettes peuvent cependant être faites pour les réflexions des divers ordres sur la face $p(100)$. On constate ainsi, qu'après la transformation, la réflexion du 3^{me} ordre est devenue nettement plus intense, ainsi que celle du 5^{me} ordre; par contre les réflexions du 2^{me} et du 4^{me} ordre apparaissent affaiblies. En faisant l'hypothèse raisonnable que les atomes de baryum ont sensiblement pris la place des atomes de calcium dans le réseau, on peut calculer les nouvelles intensités des faisceaux de rayons X réfléchis par le cristal dans ces directions. L'accord entre ce que la théorie permet de prévoir et les résultats expérimentaux, malheureusement peu nombreux, est bon ainsi qu'il apparait dans le tableau suivant :

Notation	$\sqrt{I}$	$\sqrt{I'}$	observé
(100)	114	230	intense
(200)	108	25	moins intense
(300)	26	70	plus intense
(400)	40	5	moins intense
(500)	75	110	plus intense

Ces résultats militent en faveur des positions indiquées dans la maille pour les atomes de calcium. Tous les documents fournis par les rayons X sont d'accord pour confirmer la solution adoptée, qui a priori, apparait assez peu vraisemblable. Le fait que les atomes de calcium se trouvent dans de longs canaux vides d'atomes, à la distance relativement grande de 3,0 Å des oxygènes voisins,

au lieu de 2,4 Å que l'on trouve habituellement pour la liaison Ca-O, explique la grande mobilité de ces atomes et la fragilité de leur liaison chimique avec les autres atomes du réseau cristallin. Faut-il voir là aussi une des causes de la conductibilité électrique relativement grande de la chabasia, comparée à celle des autres silicates ? Il serait intéressant d'essayer de déceler une anisotropie dans la résistance électrique; avec la structure admise, on peut prévoir une conductibilité plus grande dans la direction de l'axe ternaire [111].

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE LA CHABASIE

Je me suis proposé d'étudier à l'aide des rayons X, les modifications que subit le réseau cristallin de la chabasia quand, par élévation de la température, cette zéolite se déshydrate. J'ai utilisé pour cela le dispositif expérimental déjà décrit (1). Il importait de connaître pour chaque diagramme l'état d'hydratation du cristal diffractant les rayons X; j'ai été ainsi conduit à doser l'eau que renferme le cristal à différentes températures quand il se trouve dans un courant d'air sec.

Dosage de l'eau.

Il suffit de jeter un regard sur les nombreuses analyses chimiques de la chabasia pour être frappé par les divergences des résultats dans le dosage de l'eau; cette détermination est sujette en effet à de multiples causes d'erreur qui résultent en grande partie de sa nature si mobile. Certains auteurs, prenant pour de l'eau hygroscopique, celle qui part au-dessous de 110°, n'en tiennent pas compte et trouvent des nombres trop petits. Il importe aussi, dans

(1) Voir p. 25.

la pesée de la substance déshydratée, d'éviter la réabsorption de l'eau atmosphérique; cette avidité pour l'eau est si grande que l'équilibre de la balance ne peut être obtenu, à moins d'enfermer la substance dans un récipient à l'abri de l'humidité de l'air ambiant. Une autre cause d'erreur, soulignée par G. Friedel (1), est l'absorption par le corps partiellement déshydraté, d'une quantité d'air assez importante pour fausser les mesures, si l'on fait le dosage uniquement par perte de poids. Friedel a montré que le poids d'air absorbé va jusque 2,7 % du poids du minéral intact. Aussi a-t-on déterminé la teneur en eau de la chabasie à diverses températures quand ce minéral se trouve dans un courant d'air desséché sur de la ponce sulfurique, en contrôlant les pertes de poids par les quantités d'eau recueillies. J'ai utilisé pour cela un montage qui rappelle celui de J. Orcel (2) pour le dosage de l'eau des chlorites. Il comporte un tube de silice fondue de 45 cm. de longueur, de 2 cm. environ de diamètre, terminé aux deux bouts par des rodages sur lesquels s'adaptent deux capuchons en verre Pyrex. Un de ces capuchons possède 2 ajutages; l'un pour l'arrivée du courant d'air chargé d'entraîner la vapeur d'eau abandonnée par la substance, vers de petits tubes à ponce sulfurique tarés; les deux autres pour l'introduction, à l'intérieur du tube, d'un couple thermo-électrique nickel-nickelchrome qui sert à repérer la température. L'air, qui circule dans l'appareil, traverse d'abord un flacon à acide sulfurique concentré, ensuite de grands flacons remplis de pierre ponce sulfurique. Le second capuchon communique directement avec 4 tubes à ponce-sulfurique dont l'augmentation de poids fournit la quantité d'eau abandonnée par la substance. Le

(1) Bull. Soc. Min. t. 22, p. 5, 1899.

(2) Bull. Soc. Min. t. 50, p. 174, 1927.

courant d'air, avant de se dégager à l'air libre, traverse un barboteur à acide sulfurique. L'appareil est chauffé au moyen d'un four électrique à résistance.

Le minéral est placé dans un petit tube de silice transparente, qui peut être fermé hermétiquement par 2 bouchons en verre s'adaptant parfaitement par rodage. Il est ainsi possible de déterminer la perte de poids du minéral sans qu'il risque de se réhydrater. Pendant l'expérience, le tube est enveloppé dans une feuille de platine et placé au contact de l'extrémité du couple thermoélectrique; on réalise ainsi un échauffement uniforme de la substance dont la température, bien définie, est connue avec une précision suffisante.

Il est nécessaire, avant chaque série de dosages, de s'assurer de l'étanchéité des joints de l'appareil. Il suffit pour cela de réaliser l'expérience à vide, et de constater que le poids des tubes à ponce sulfurique tarés ne varie pas. Les essais ont porté sur environ 1 gramme de chabasie de Bohême, soigneusement triée et réduite en petits cristaux ayant au maximum 1 mm. de dimensions. On pèse le petit tube de silice, fermé par ses deux bouchons en verre, et renfermant la matière; on l'introduit, après avoir enlevé les deux bouchons, dans l'appareil dont la température est élevée progressivement jusque la température du dosage. L'eau se dégage, se condense en partie dans le capuchon en verre qui précède les tubes tarés. On maintient la température constante jusqu'à ce que l'équilibre soit réalisé, ce dont on s'aperçoit par la constance du poids des tubes à ponce sulfurique.

A la fin de l'opération, le tube, renfermant la matière, est fermé par ses deux bouchons et refroidi dans un dessiccateur à acide sulfurique. On détermine ainsi la perte de poids subie par la chabasie et, par l'augmentation de poids

des tubes tarés, la quantité d'eau abandonnée. Jusque 160° environ, les deux nombres concordent, mais au-dessus de cette température on trouve systématiquement pour la quantité d'eau recueillie, des nombres supérieurs à ceux représentant la perte de poids; ce résultat est en bon accord avec celui de G. Friedel. Les différences

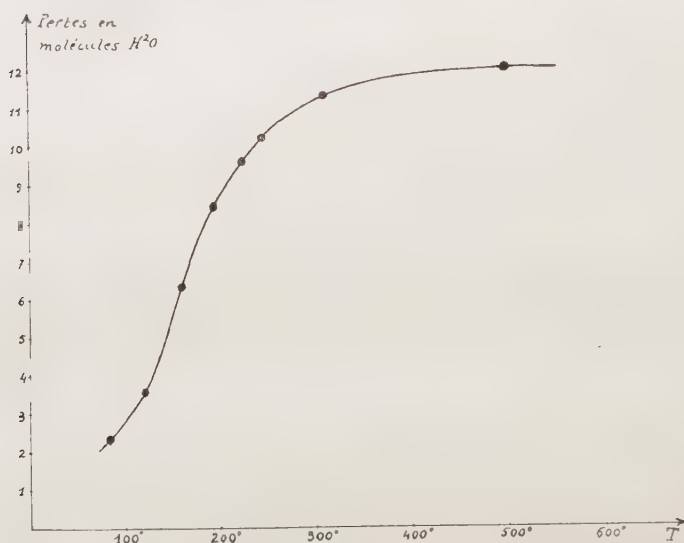


Fig. 5. — Courbe de déshydratation de la chabasie.

observées représentent la quantité d'air absorbée par la substance déshydratée. Les résultats de ces dosages sont exprimés, numériquement dans le tableau suivant, où les pertes de poids et la quantité d'eau recueillie correspondent à 100 grammes de minéral; graphiquement, dans la courbe ci-contre (fig. 5) qui représente, en fonction de la température, le nombre de molécules d'eau, par maille élémentaire, abandonnées par la chabasie.

Ces résultats sont comparables à ceux de G. Friedel.

A 500° le poids de l'air absorbé est de l'ordre de 2,2%. La courbe présente un point d'inflexion qui correspond

Température	Perte de poids	Eau recueillie
82°	4,0 %	3,9 %
122°	6,2	6,2
162°	10,7	10,9
195°	13,6	14,7
225°	15,3	16,6
245°	16,4	17,7
310°	18,0	19,7
500°	18,6	20,8

sensiblement à une perte de 6 molécules d'eau et à la température de 160°.

Étude aux rayons X.

L'étude de la déshydratation de la chabasia au moyen des rayons X a fait l'objet de plusieurs séries d'expériences. Dans les premières, le cristal, provenant d'un gisement de l'Orégon, tournait autour d'une arête $b[100]$ et les rayons X se réfléchissaient sur une face $p(100)$; dans les autres le cristal tournant autour d'un axe binaire $[1\bar{1}0]$, l'attention était particulièrement fixée sur les réflexions des divers ordres sur les plans réticulaires (111). Avant de prendre un diagramme, à une certaine température, on avait soin d'attendre que le cristal ait atteint l'état d'équilibre correspondant à cette température; pratiquement on le laissait, avant de le soumettre à l'examen des rayons X, pendant 24 heures sous l'action du courant d'air chaud. Des diagrammes pris à 20°, 70°, 110°, 160°, 185°, 240° apparaissent à première vue identiques et leur netteté à ces températures élevées, montre

que le cristal ne présente aucune distorsion bien qu'il ait subi une perte de 16,4 % de son poids. Cependant un examen attentif montre des changements très nets dans l'intensité du faisceau réfléchi sur certains plans réticulaires, et de très légères variations de la distance des plans réticulaires (100) parallèles à la face p .

Remarquons tout de suite, qu'avec la méthode utilisée, on ne peut espérer mettre en évidence que des variations relatives des intervalles réticulaires supérieures au 1/100. En effet, pour déterminer la distance des plans réticulaires (100) par application de la formule de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, il est nécessaire, pour déduire les angles θ de la position des taches de diffraction sur les clichés, de connaître la distance D du cristal à la plaque photographique. Pour cela on prend deux diagrammes à la température ordinaire, en plaçant la plaque photographique aux distances D et $D + 40$ mm du cristal. De ces 2 clichés homothétiques, on détermine D ; un facile calcul d'erreur montre que D est connu avec une précision relative de l'ordre de 1/200.

D'autre part la distance d_{100} est calculée en se servant de la tache de diffraction (500) pour diminuer l'erreur relative dans la détermination de l'angle de diffraction; comme la trace du faisceau direct de rayons X n'apparaît pas sur la pellicule photographique, on est réduit le plus souvent à déduire l'angle de diffraction θ_5 correspondant à la réflexion du 5^e ordre, de la mesure de la distance de la tache de diffraction du 5^e ordre à celle du 1^{er} ordre. Ceci réduit la précision relative des mesures des distances des plans réticulaires et elle ne dépasse pas le $\frac{1}{100}$.

Néanmoins, à la limite de cette précision, une légère contraction des plans réticulaires (100) peut être observée à mesure que, sous l'influence de l'élévation de tempéra-

ture, le corps perd son eau. Cette contraction, inférieure à $0,08 \text{ \AA}$, semble être maximum entre 70° et 110° . Au-dessus de cette température la dilatation thermique l'emporte sur la contraction provoquée par le départ des molécules d'eau et à 195° l'intervalle des plans réticulaires (100) a repris sa valeur primitive.

Tandis que la plupart des taches de diffraction conservent sensiblement la même intensité, une variation extrêmement nette se produit pour la réflexion du 3^{ème} ordre sur les plans (100). Très faible à la température ordinaire, elle se manifeste déjà à 70° quand la chabasie a perdu 2 molécules d'eau par maille élémentaire, elle apparaît avec une assez grande intensité sur les autres diagrammes, qui correspondent à une perte d'eau plus considérable. De même on peut noter, avec la chabasie déshydratée, un renforcement des taches de diffraction de notation (140) (114) (1 $\bar{1}$ 5). Pour attribuer en toute rigueur ces variations dans les intensités des taches de diffraction au départ de l'eau, il faut retrouver, à la température ordinaire, le diagramme initial à mesure que le cristal reprend son état primitif. Malheureusement ces expériences fort longues furent brusquement interrompues par une panne dans l'alimentation de l'air comprimé; le cristal, qui jusqu'alors avait conservé sa transparence bien qu'à cette température de 250° son motif cristallin ait perdu 10 molécules H_2O , se trouva brusquement au contact de l'humidité atmosphérique; l'absorption de l'eau fut si rapide que le cristal fut immédiatement détérioré et réduit en poudre.

La réversibilité du phénomène fut démontrée dans une autre série d'expériences, où tous les faits d'observation précédemment cités, furent retrouvés. C'est ainsi que la tache de diffraction (300), qui apparaît très nettement avec

le cristal déshydraté, redevient extrêmement faible quand le corps a réabsorbé l'eau perdue.

Avec les diagrammes obtenus en faisant réfléchir le faisceau de rayons X sur les plans réticulaires (111), le cristal tournant autour d'une rangée parallèle à l'axe binaire $[1\ \bar{1}\ 0]$, on n'observe pas de contraction de l'intervalle des plans réticulaires (111) sous l'effet du départ de l'eau, c'est au contraire une dilatation que les diagrammes manifestent. Les intervalles de ces plans réticulaires ont été trouvés égaux à 4,98 Å à 20°, 5,01 Å à 105°, 5,06 Å à 145°, à 5,08 Å à 195°. Ces nombres sont sujets à caution, car les différences observées sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, l'erreur relative des mesures étant de l'ordre de $\frac{1}{100}$. D'ailleurs cette dilatation du cristal dans la direction $[111]$ de l'axe ternaire correspond à un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de 10^{-4} ,

c'est-à-dire 10 fois plus grand que celui que l'on peut raisonnablement escompter; faut-il alors attribuer au départ de l'eau cette dilatation?

Ces diagrammes montrent, à mesure que le cristal perd son eau, un renforcement très net dans l'intensité de la tache de diffraction (114); la tache (140) devient aussi plus intense et ceci confirme les observations faites dans la première série d'expériences. Par contre les taches de diffraction de notations (233) et (332), provenant des réflexions sur des plans réticulaires se déduisant les uns des autres par rotation autour de l'axe ternaire, apparaissent moins intenses quand le cristal s'est déshydraté.

De ces expériences on peut conclure que la maille cristalline de la chabasie ne subit aucune contraction sensible sous l'effet de la déshydratation. La grande parenté des diagrammes obtenus avec le cristal plus ou moins déshy-

draté montre combien peu solides sont les liaisons des 12 molécules d'eau du motif cristallin avec les autres atomes de ce motif, puisque, par leur départ, le réseau cristallin reste identique à lui-même. Bien que les intensités relatives de la plupart des taches de diffraction ne soient pas sensiblement modifiées, des changements très nets se produisent pour certaines d'entre elles. Ces modifications ne peuvent d'ailleurs être attribuées à une déformation ou à un dérèglement du cristal; en effet quand celui-ci réabsorbe l'eau qu'il a perdue, on retrouve les diagrammes primitifs, et ceci démontre bien la réversibilité des phénomènes de déshydratation et d'hydratation. Il faut donc conclure que les molécules d'eau contribuent à la diffraction des rayons X et qu'elles possèdent, dans le réseau cristallin, des positions bien déterminées, avec un arrangement périodique. Cependant comme les modifications dans l'intensité des réflexions n'ont été observées avec netteté que pour un petit nombre de plans réticulaires, il faut admettre que cette périodicité est très irrégulière; elle doit être aussi perturbée par une agitation thermique considérable qui diminue fortement le pouvoir de diffraction de ces 12 molécules H_2O dans le phénomène de réflexion régulière de Bragg.

Cette agitation thermique ne doit d'ailleurs pas être également intense dans toutes les directions; elle doit être particulièrement considérable dans la direction de l'axe ternaire $[111]$, car on n'observe aucune modification, à mesure que la déshydratation se poursuit, dans les intensités des réflexions des différents ordres sur les plans réticulaires (111) . Par contre elle serait relativement faible dans la direction normale au plan de clivage (100) .

Les molécules d'eau possèdent donc dans l'édifice cristallin des positions définies avec une perturbation assez considérable qui peut être causée en particulier par l'agitation

thermique; cette conclusion ne semble pas être en contradiction avec l'hypothèse de Mallard, G. Friedel assimilant le cristal à une « éponge ». Pour ces derniers, les molécules H^2O occupent individuellement les lacunes de l'édifice cristallin et participent ainsi à la périodicité du réseau; avec cette image si commode de « l'éponge », ils soulignent simplement la faiblesse des liaisons chimiques de ces molécules avec les atomes voisins.

Ces conclusions, uniquement tirées des faits expérimentaux, sont tout à fait indépendantes de la structure établie pour la chabasie. Cependant les variations observées dans les intensités des taches de diffraction au cours de la déshydratation forment un ensemble de critères qui permettent d'accepter ou de rejeter la solution adoptée pour la position des molécules d'eau. Il est facile de calculer le facteur de structure du motif cristallin avec ou sans ses 12 molécules H^2O pour les quelques taches de diffraction dont les intensités sont influencées par le départ de l'eau.

Ces résultats, résumés dans le tableau ci-dessous, montrent le bon accord entre les variations prévues et celles données par l'expérience.

Dans ce tableau, F_1 désigne le facteur de structure du motif cristallin déshydraté, F_{H^2O} la contribution des molécules H^2O au facteur de structure; F le facteur de structure du motif cristallin avec ses 12 molécules H^2O .

Dans la dernière colonne figurent les résultats expérimentaux :

Notation des plans réticulaires.	F	F _{H₂O}	F ₁	observé
300	— 0,2	+12,8	—13	nettement plus intense
114	+51	—20	71	nettement plus intense
140	+34,3	— 1,3	35,6	plus intense
233	—43	—35	—8	nettement moins intense
115	—7	—19	+12	plus intense

Cette concordance apparaît comme une confirmation de l'arrangement admis pour les atomes. Dans cet assemblage, il est surprenant de constater que les 12 molécules

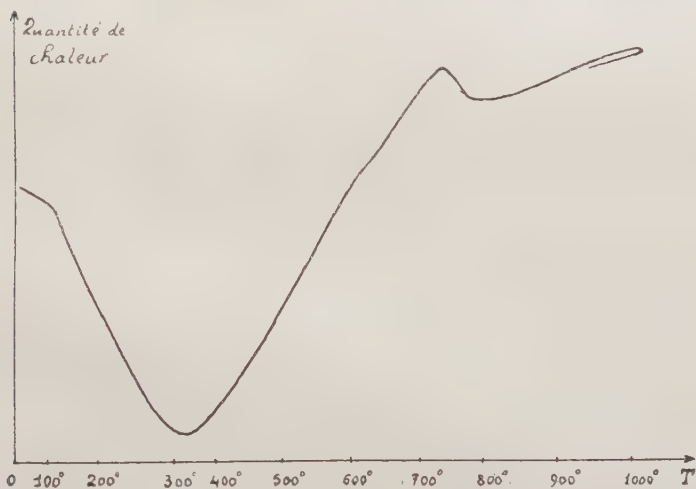


Fig. 6.

H₂O ne jouent pas toutes le même rôle, puisqu'elles sont réparties en 2 systèmes de 6 positions homologues. Il est vraisemblable que les 6 molécules, au contact des atomes

de calcium, possèdent dans le réseau cristallin des liaisons plus solides que les autres, et pourtant, aucune discontinuité ne se manifeste dans la courbe de déshydratation. Ce dernier fait ne contredit pas le mode d'arrangement admis pour les molécules H^2O , si l'on se rappelle que les atomes de calcium ont eux-mêmes des liaisons peu solides avec les atomes voisins; on conçoit ainsi que les molécules d'eau à leur contact puissent avoir une grande mobilité. Tous les essais, pour mettre en évidence dans la chabasie deux sortes de molécules d'eau sont restés incertains. Cependant en utilisant la méthode d'analyse thermique différentielle (1), la courbe obtenue (fig. 6) présente plusieurs anomalies qu'il est intéressant de signaler. Tout d'abord on observe une absorption de chaleur correspondant à un départ progressif de l'eau zéolitique. Vers 120° une inflexion nette se produit et la pente de la courbe augmente. On pourrait donc supposer que la première absorption de chaleur correspond à un départ facile des 6 premières molécules d'eau et que la seconde absorption de chaleur plus marquée correspondrait au départ des 6 molécules d'eau plus énergiquement retenues dans le réseau. L'absorption de chaleur est complètement terminée vers 300° ; à cette température le corps a abandonné presque toute son eau, comme l'indique d'ailleurs la courbe de déshydratation.

On remarque vers 700° une inflexion de la courbe due à un phénomène exothermique; cette libération d'énergie est due vraisemblablement à une contraction importante du réseau. A la suite de cette contraction, la chabasie perd d'ailleurs ses propriétés zéolithiques. Il faut remarquer que cette expérience ainsi réalisée n'est pas absolument concluante car la déshydratation est trop rapide; et chaque point de la courbe ne correspond pas à

(1) Pour les détails du montage, voir J. ORCEL, Bull. Soc. Min., t. 50, p. 279, 1927.

un état d'équilibre. Aussi ces essais sont ils à compléter en utilisant une plus grande sensibilité de l'appareil et une vitesse d'échauffement plus petite. Cette expérience a été réalisée au laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle, sur environ 0,5 gr. de chabasie de Bohême, provenant de l'échantillon qui a servi aux dosages d'eau.

INTRODUCTION DU MERCURE DANS LA CHABASIE DESHYDRATÉE

La chabasie déshydratée peut absorber en grande quantité des substances étrangères les plus diverses. Pour déterminer le mécanisme de ce phénomène, j'ai repris les expériences de Grandjean sur l'absorption du mercure (1). Cet élément, de nombre atomique élevé, ayant par conséquent un grand pouvoir de diffusion des rayons X, doit facilement manifester sa présence sur les diagrammes de cristal tournant, s'il possède dans le réseau cristallin un arrangement périodique.

Une première expérience a été réalisée simplement en chauffant vers 360° un tube renfermant du mercure sur lequel flottait un cristal de chabasie pesant 29,4 mg. Au bout de 24 heures le cristal, tout en conservant sa forme primitive, devient noir opaque avec des faces très réfléchissantes. A l'air libre il absorbe de l'eau atmosphérique et sa couleur change jusqu'au rouge brique. Il pèse alors 46,8 mg. et présente l'énorme augmentation de poids de 60 % du poids primitif, ce qui correspond à un remplacement de 30 % des molécules H²O par les atomes Hg.

Une expérience plus précise fut réalisée avec 172,6 mg.

1 Bull. Soc. Min., t. 33, p. 5, 1910.

de chabasia (gisement d'Orégon), chauffée dans les mêmes conditions vers 340° pendant 10 heures. Refroidis dans l'exsiccateur, les cristaux accusaient un poids de 217,8 mg. soit augmentation de 45,2 mg. Abandonnés à l'air libre, ils absorbèrent lentement de l'eau atmosphérique et à l'équilibre, leur poids était de 241,7 mg. Cette chabasia ainsi saturée présentait une augmentation totale de poids de 69,1 mg., soit 40 % du poids primitif. Moins riche en mercure que dans l'expérience précédente, les cristaux étaient de couleur jaune. On peut admettre, dans une première approximation, que vers 340° la chabasia a perdu une quantité d'eau sensiblement égale à 18 % de son poids, soit 31,2 mg. ; par suite la quantité de mercure absorbée est égale à : $217,8 + 31,2 - 172,6 = 76,4$ mg. La chabasia mercurée a ensuite absorbé pour se saturer 23,9 mg. d'eau ; la perte de $31,2 - 23,9 = 7,3$ mg. d'eau a donc été compensée par un gain de 76,4 mg. de mercure. Les rapports moléculaires $\frac{7,3}{18}$ et $\frac{76,4}{200}$ sont sensiblement égaux ;

ces mesures, bien que grossières, indique qu'un atome de mercure, dont le diamètre atomique voisin de 3 Å est sensiblement égal au diamètre de la molécule H^2O , s'est substitué dans le réseau cristallin à une molécule d'eau. Dans cette dernière expérience, 23 % seulement des molécules H^2O ont été remplacées par des atomes de mercure.

Les cristaux transformés, soumis à l'examen des rayons X, ont donné des diagrammes de cristal tournant très nets ; cependant les déformations qu'ils ont subies au cours de ces diverses opérations se traduisent par l'absence des taches de diffraction de notations compliquées, correspondant à des plans réticulaires séparés par de petits intervalles.

Les réflexions des divers ordres du faisceau de rayons X

sur les plans réticulaires (100), parallèles à la face de clivage, permettent de constater que l'intervalle de ces plans réticulaires n'a pas varié et est resté égal à 9,31 Å,

Par contre les intensités relatives des réflexions sur ces plans sont considérablement modifiées. Les intensités des réflexions du 1^e, 2^e, 3^e ordre sont très intenses; celles des 4^e et 5^e ordre sont affaiblies. Les atomes de mercure participent donc au phénomène de diffraction des rayons X et par conséquent possèdent dans le réseau un arrangement périodique. C'est ce que traduisait Grandjean en affirmant que : « Toutes les fois que le cristal absorbe une substance quelconque, il l'oriente sur lui. » ; il est difficile cependant de préciser, avec les diagrammes obtenus, la position occupée par ces atomes. Il est évident, qu'ils ne peuvent occuper dans les grandes lacunes du réseau que des positions très voisines de celles qu'avaient les molécules d'eau. Ceci est en bon accord avec l'augmentation de l'intensité de la tache de diffraction (300), de l'affaiblissement de celles de notation (400), (500); par contre la tache (200) qui devrait être affaiblie par le remplacement des molécules d'eau par les atomes de mercure, demeure intense.

ÉTUDE DE LA HEULANDITE (1)

La heulandite, que l'on trouve abondamment dans les roches volcaniques, se présente sous forme de beaux cristaux monocliniques avec un clivage parfait g^1 (010).

J'ai examiné, au moyen des rayons X, par les méthodes classiques de Laue et de Bragg, divers échantillons provenant des gisements de Taigarhorn (Islande), de Berufjord (Islande), de Butucaray (Uruguay). Tous ces cristaux sont aplatis suivant le clivage nacré g^1 (010), avec comme faces dominantes les faces p (001), o^1 (101), a^1 ($\bar{1}01$).

Détermination des paramètres cristallins.

La plupart des auteurs, parmi lesquels Dana, donnent pour les rapports des axes cristallographiques, les nombres suivants :

$$a : b : c = 0,4035 : 1 : 0,4293 \text{ avec } \beta = 88^{\circ}34'$$

M. A. Lacroix (2) propose, à la suite de des Cloizeaux, de prendre pour le paramètre c une valeur double. De la mesure des angles, il tire pour les rapports des axes :

$$a : b : c = 0,40347 : 1 : 0,85858 \text{ et } \beta = 88^{\circ}34'$$

Les rayons X permettent de déterminer la période véritable des nœuds du réseau cristallin suivant les directions

(1) J. Wyart, C. R. Ac. Sc., t. **109**, p. 4561, 1930.

(2) Minéralogie de la France, t. **2**, p. 287.

cristallographiques. Cette période se déduit de la mesure des distances des strates de taches de diffraction qui apparaissent sur les diagrammes de cristal tournant; en faisant tourner successivement le cristal autour des trois directions des axes cristallographiques, on obtient :

$$a = 7,45 \text{ \AA} \quad b = 17,80 \text{ \AA} \quad c = 15,85 \text{ \AA}$$

Les réflexions des divers ordres sur les plans g^1 (010) et p (001) ont donné, par application de la formule de Bragg $n\lambda = 2d \sin \Theta$:

$$d_{010} = 8,90 \text{ \AA}, \quad d_{001} = 7,90 \text{ \AA}$$

confirmant ainsi les nombres trouvés pour b et c dont ils sont exactement les moitiés. Ces mesures, répétées sur des cristaux d'origines diverses, concordent toutes aux erreurs d'expérience près qui ne dépassent d'ailleurs pas le $\frac{1}{200}$. F. Rinne (1) donne pour l'intervalle des plans réticulaires parallèles au clivage la valeur $d_{010} = 9,14 \text{ \AA}$, certainement trop considérable. A. L. Parsons (2) indique les paramètres absolus suivants :

$$a = 7,5438 \text{ \AA} \quad b = 17,969 \text{ \AA} \quad c = 15,913 \text{ \AA}.$$

On s'aperçoit immédiatement que le rapport

$$\frac{a}{c} = \frac{7,45}{15,85} = 0,470,$$

donné par les rayons X, coïncide parfaitement avec le rapport $\frac{a}{c} = \frac{0,40347}{0,85858} = 0,470$, donné par M. A. Lacroix à la suite des mesures goniométriques. On a pu, sur des

(1) Zeitsch. f. Krist. **59**, p. 220, 1924.

(2) Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. N° 14, p. 54, 1932.

cristaux comportant des facettes p (001), o^1 (101) et a^1 ($\bar{1}01$), donnant par réflexion de bonnes images, déterminer les valeurs suivantes pour les angles :

$$po^1 = 63^{\circ}25' \quad pa^1 = 65^{\circ}55'$$

Le rapport $\frac{a}{c}$, qui s'en déduit, conduit à la valeur précédente. Par contre, les rapports

$$\frac{a}{b} = \frac{7,45}{17,80} = 0,418 \text{ et } \frac{c}{b} = \frac{15,85}{17,80} = 0,891$$

que donnent les rayons X diffèrent notablement de ceux fournis par les mesures d'angles :

$$\frac{a}{b} = 0,403 \quad \frac{c}{b} = 0,858$$

Cette divergence doit, à coup sûr, être attribuée à la mauvaise qualité des images que donnent les faces inclinées sur l'axe de symétrie ; aussi faut-il adopter, pour les rapports des axes, les valeurs suivantes ;

$$a : b : c : = 0,418 : 1 : 0,891.$$

Un cliché de Laue a été réalisé en disposant un mince clivage de heulandite perpendiculairement au faisceau linéaire de rayons X délimité par un collimateur de 4 cm. de long, de 1 mm. de diamètre, issu d'une ampoule Coolidge à anticathode de tungstène ; le diagramme a permis de vérifier l'exactitude des rapports des paramètres cristallographiques adoptés et de déterminer l'angle des axes ox, oz . Son supplément a été trouvé égal à $\beta = 88^{\circ}36'$; en parfait accord avec la valeur généralement admise.

Détermination du groupe de symétrie.

L'interprétation des diagrammes, obtenus en faisant tourner le cristal autour de l'axe binaire, donne directement son réseau polaire. Ce réseau a pour maille un prisme oblique à base losange et les translations sont de la forme :

$$A \rightarrow B \quad B \rightarrow C \quad C \rightarrow A$$

A, B, C, désignant les vecteurs du réseau polaire perpen-

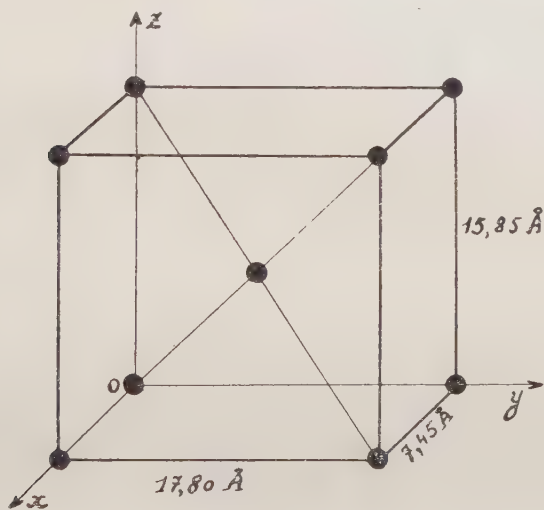


Fig. 7.

diculaires aux faces (100), (010), (001) du réseau primitif. Dans le plan de symétrie $B = 0$, aucune disparition systé-

matique des nœuds du réseau ne se manifeste et ceci élimine les groupes de symétrie C_2^1 (Cc) et C_{2h}^1 ($C2/c$) de Schoenflies, Fedorow. Les seuls groupes de symétrie, que tolèrent les rayons X, sont les suivants :

$$C_2^3 (Cm), C_2^3 (C2) \text{ et } C_{2h}^3 (C2/m)$$

Comme la heulandite ne manifeste pas de méridrie, il est légitime d'admettre le groupe C_{2h}^3 ($C 2/m$).

La maille élémentaire est constituée par un parallépipède centré, sensiblement rectangle puisque l'angle des axes ox , oy diffère peu de 90° ; ses arêtes sont parallèles aux directions cristallographiques généralement adoptées (figure 7).

Dans le tableau suivant figurent, avec les notations des taches de diffraction, leur intensité observée sur les clichés. On peut distinguer des taches très intenses *t. i.*, intenses *i.*, assez intenses *a. i.*, moyennes *m.*, faibles *f.* et très faibles *t. f.*

Constitution du motif cristallin.

La maille définie plus haut étant centrée, le motif cristallin occupe un volume deux fois plus petit, c'est-à-dire :

$$V = \frac{1}{2} \times 7,45 \times 15,85 \times 17,80 \sin \beta = 1050.10^{-21} \text{ cm}^3.$$

Les variations notables de la composition chimique de ce minéral n'entraînent pas une variation sensible de ce volume, comme l'indique la mesure absolue des para-

mètres. La densité des cristaux étudiés a été trouvée égale à :

2,217 (cristal provenant de Taigarhorn)
 2,206 (— — — Berufjord)
 2,192 (— — — Butucaray)

Notations	Inten- sités observées	Notations	Inten- sités observées	Notations	Inten- sités observées	Notations	Inten- sités observées	Notations	Inten- sités observées	Notations	Inten- sités observées
0 0 $\overline{2}$	t. i.	0 1 3	i.	0 2 2	f.	2 3 5	m.	4 4 5	i.	6 5 9	a. i.
0 0 $\overline{4}$	t. i.	1 1 $\overline{6}$	i.	1 2 7	f.	3 3 $\overline{10}$	a. i.	4 4 7	i.	8 5 7	a. i.
1 0 7	m.	3 1 $\overline{10}$	f.	2 2 $\overline{8}$	m.	4 3 $\overline{11}$	f.	2 4 $\overline{10}$	f.	0 5 3	t. i.
2 0 $\overline{10}$	m.	4 1 $\overline{11}$	f.	2 2 $\overline{10}$	i.	5 3 $\overline{10}$	m.	4 4 $\overline{10}$	i.	1 5 8	a. i.
3 0 $\overline{11}$	m.	5 1 $\overline{12}$	f.	4 2 $\overline{10}$	m.	7 3 $\overline{10}$	m.	9 4 5	m.	1 5 $\overline{10}$	a. i.
4 0 $\overline{10}$	f.	6 1 $\overline{11}$	m.	4 2 $\overline{12}$	m.	8 3 9	m.	0 4 $\overline{2}$	t. i.	3 5 $\overline{12}$	t. f.
4 0 $\overline{12}$	i.	7 1 $\overline{10}$	m.	6 2 $\overline{10}$	m.	9 3 $\overline{6}$	m.	0 $\overline{4}$ 5	m.	5 5 $\overline{14}$	f.
5 0 $\overline{11}$	f.	8 1 9	m.	8 2 8	f.	0 3 3	t. i.	0 4 8	f.	6 5 $\overline{13}$	f.
8 0 $\overline{10}$	ai.	0 1 7	m.	0 2 7	f.	0 3 5	t. i.	1 4 9	f.	7 5 $\overline{12}$	f.
9 0 7	ai.	0 1 9	f.	0 2 6	a. i.	0 3 7	a. i.	1 4 $\overline{11}$	f.	8 5 9	f.
0 0 8	m.	2 1 $\overline{11}$	f.	0 2 8	f.	2 3 $\overline{11}$	t. f.	2 4 $\overline{12}$	f.	1 6 3	m.
1 0 $\overline{11}$	i.	1 1 $\overline{12}$	f.	1 2 9	m.	1 3 $\overline{12}$	m.	1 5 6	m.	1 6 5	m.
2 0 $\overline{12}$	m.	2 1 $\overline{13}$	f.	2 2 $\overline{12}$	t. f.	3 3 $\overline{12}$	m.	2 5 9	f.	2 6 8	m.
3 0 $\overline{13}$	f.	3 1 $\overline{14}$	f.	5 2 $\overline{13}$	a. i.	4 3 $\overline{15}$	a. i.	3 5 $\overline{10}$	f.	3 6 9	a. i.
2 0 $\overline{14}$	f.	7 1 $\overline{12}$	i.	6 2 $\overline{14}$	a. i.	5 3 $\overline{14}$	t. f.	4 5 9	f.	4 6 $\overline{10}$	m.
3 0 $\overline{15}$	m.	8 1 $\overline{11}$	ai.	7 2 $\overline{13}$	a. i.	7 3 $\overline{12}$	a. i.	4 5 $\overline{11}$	m.	5 6 9	f.
5 0 $\overline{13}$	m.			1 2 3	m.	8 3 $\overline{11}$	a. i.				
6 0 $\overline{14}$	i.										

En adoptant comme densité 2,20, la masse du motif cristallin d'une heulandite, quelle que soit son origine, s'écarte peu de $m = 2310 \cdot 10^{-21}$ gr. On peut alors, à partir de la composition chimique, dénombrer les atomes qui interviennent dans le motif. J'ai utilisé les analyses chi-

miques publiées dans le « Handbuch der Mineral-Chemie » de Doelter.

Dans le tableau (I), à côté de la composition centésimale, figurent les nombres des molécules des différents constituants du motif cristallin.

On s'aperçoit immédiatement que les différents atomes peuvent intervenir en nombre variable dans ce motif cristallin, mais on trouve toujours, pour les atomes d'oxygène, des nombres voisins de 36 ; les faibles écarts avec ce nombre peuvent être attribués soit aux erreurs de l'analyse chimique qui se totalisent sur cet élément, soit aux variations de la densité par rapport à la densité 2,20 adoptée, qui font varier proportionnellement le nombre des différents atomes du motif. Aussi est-il légitime, pour dénombrer dans chacun des échantillons analysés les différents atomes contenus dans la maille, de rapporter à 36 le nombre des atomes d'oxygène. Comme pour toutes les zéolites, les valeurs du rapport $\frac{\text{Al}^2 \text{O}^3}{(\text{Ca}, \text{Na}^2) \text{O}}$ s'écartent en général, peu de l'unité ; la somme des atomes Si + Al est donc peu différente de 18, moitié du nombre des atomes d'oxygène. C'est ce qui apparaît dans le tableau II, où l'on a aussi fait figurer les sommes Ca + Na, et Ca + Na².

La constitution du motif cristallin, mise en évidence dans le tableau II, montre l'inexactitude des formules de constitution généralement adoptées pour la heulandite. La plus fréquemment admise, proposée par G. Tschermak et sensiblement analogue aux formules proposées par P. Jannasch, F. Rinne, peut s'écrire :



elle fait ressortir deux sortes de molécules d'eau. Or la for-

TABLEAU I

	1		2		3		4		5		6	
	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif
SiO ₂	59,32	13,82	52,02	12,27	57,68	13,44	58,31	13,39	59,53	13,88	58,47	13,63
Al ₂ O ₃	17,42	2,35	19,36	2,66	17,05	2,34	16,69	2,29	16,82	2,31	17,78	2,44
CaO	7,25	1,81	11,21	2,80	6,78	1,69	8,84	2,21	6,95	1,73	7,40	1,77
MgO	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Na ₂ O	»	»	»	»	»	»	0,35	0,079	1,42	0,32	0,65	0,166
K ₂ O	»	»	»	»	1,13	0,168	0,79	0,117	0,32	0,047	»	»
H ₂ O	46,48	12,80	17,74	13,78	16,61	12,90	15,62	12,14	15,30	11,86	15,71	12,20
Oxygène	36,59		35,32		36,00		36,46		36,79		36,50	
$\frac{Al_2O_3}{(Ca,Na)O} = 1,3$			0,95		1,12		0,96		1,1		1,27	

	7		8		9		10		11		12	
	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif
SiO ₂	59,00	13,75	60,58	14,12	59,17	13,79	58,01	13,52	56,65	13,20	58,18	13,56
Al ₂ O ₃	16,70	2,29	15,67	2,15	16,80	2,31	16,50	2,27	17,39	2,39	16,33	2,24
CaO	8,20	2,05	6,25	1,56	7,40	1,77	8,30	2,07	8,03	2,00	7,21	1,80
Na ₂ O	1,30	0,29	1,51	0,34	1,37	0,31	1,73	0,39	1,36	0,31	2,07	0,47
K ₂ O	»	»	0,12	0,02	0,34	0,05	»	»	0,50	0,07	»	»
H ₂ O	44,70	11,42	15,98	12,40	15,45	12,00	16,06	12,48	16,07	12,47	16,34	12,70
Oxygène	36,72		36,61		36,64		36,30		35,93		36,42	
$\frac{Al_2O_3}{(Ca,Na)O} = 0,98$			1,12		1,08		0,93		1,00		0,99	

	13		14		15		16		17		18	
	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif
SiO ²	59,83	13,95	60,24	14,04	59,63	13,90	58,40	13,54	61,42	14,24	58,99	13,75
Al ² O ³	46,40	2,25	45,53	2,13	45,14	2,08	46,07	2,29	45,61	2,14	45,26	2,09
CaO	5,28	1,32	6,39	1,60	6,24	1,56	5,90	1,47	6,04	1,51	6,80	1,70
MgO	1,03	0,36	»	»	»	»	»	»	0,53	0,018	0,08	0,03
Na ² O	1,78	0,40	1,91	0,43	0,46	0,10	0,61	0,14	2,23	0,303	2,03	0,46
K ² O	1,08	0,16	0,39	0,058	2,35	0,35	3,26	0,48	0,94	0,44	1,15	0,17
H ² O	14,78	11,50	13,54	12,08	15,48	12,03	16,16	12,56	14,32	11,13	15,72	12,21
Oxygène		36,90		36,56		36,05		36,04		37,08		36,41
$\frac{Al^2 O^3}{(Ca, Na^2) O} = 1,00$				1,02		1,03		1,08		0,99		0,90
	19		20		21		22		23		24	
	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif	Composition centésimale	Constitution du motif
SiO ²	57,72	13,45	57,71	13,45	57,40	13,31	58,49	13,63	56,37	13,19	59,66	13,90
Al ² O ³	46,47	2,27	46,37	2,25	46,82	2,31	45,74	2,16	46,93	2,32	46,37	2,25
CaO	7,00	1,75	6,92	1,73	6,95	1,73	6,48	1,62	6,91	1,72	6,33	1,58
MgO	»	»	»	»	0,07	0,002	»	»	»	»	»	»
SrO	0,49	0,067	0,60	0,081	0,46	0,062	0,53	0,072	0,93	0,126	»	»
Na ² O	4,63	0,368	4,36	0,307	4,25	0,282	4,62	0,366	4,68	0,380	0,42	0,095
K ² O	0,44	0,065	0,26	0,039	0,42	0,062	0,35	0,052	1,25	0,185	2,35	0,350
H ² O			Li ² O = 0,10	0,048								
	46,91	13,14	46,82	13,07	46,61	12,90	46,60	12,90	46,15	12,50	44,90	11,58
Oxygène		35,96		35,84		35,69		36,15		35,77		36,57
$\frac{Al^2 O^3}{(Ca, Na^2) O} = 1,00$				1,02		1,08		1,05		0,96		1,11

	25	26
	Composition centésimale	Composition centésimale
	Constitution du motif	Constitution du motif
SiO ₂	59,43	58,43
Al ² O ₃	16,67	16,44
CaO	7,25	7,00
MgO	0,35	0,012
SiO	0,04	0,005
Na ² O	1,17	1,40
K ² O	0,65	0,21
H ² O	45,68	46,45
	Oxygène 36,61	36,45
	Al ² O ₃ = 1,05	1,05
	(Ca,Na ²)O	

1	Heulandite de Cerro Yolomecatl (Mexique), analysée par P. JANNASCH, Z. Krist. 33 , 636, 1900.
2	— F. ZAMBONINI, Z. Krist. 40 , 268, 1905.
3	— KNERR et SCHÖNFELD, Ann. Chem. Journ. 6 , 413, 1884.
4	— FROMME, Z. Krist. 25 , 617, 1896.
5	— COHEN, N. JB. Min. 116 , 1873.
6	— L. COLOMBA, Z. Krist. 44 , 279, 1906.
7	— J. DEPRAT, Bull. Soc. Min. 31 , 181, 1908.
8	— TSUKAMOTO, Z. Krist. 52 , 513, 1913.
9	— L. G. EAKINS, Bull. Geol. Surv. U.S. 419 , 282, 1910.
10	— RAMMELSBERG, Z. d. Geol. Ges. 21 , 93, 1869.
11	— J. LEBERG, Z. d. Geol. Ges. 28 , 538, 1876.
12	— C. HERSCH, Inaug. Diss. Zurich, 20, 1882.
13	— H. SANTESSON, Z. Krist. 25 , 420, 1896.
14	— J. LEBERG, Z. Deutsch. Geol. Ges. 28 , 538, 1876.
15	— RAMMELSBERG, Pogg. Ann. 110 , 525, 1860.
16	— GONZAGA DE CAMPOS, Z. Krist. 21 , 403, 1893.
17	— A. SERRA, Z. Krist. 50 , 482, 1913.
18	— E. BASCHIERI, Z. Krist. 49 , 201, 1913.
19	— P. JANNASCH, N. JB. Min., 275, 1882.
20	—
21	— CLARKE et STEIGER, Am. Journ. 13 , 28, 1902.
22	— ZAMBONINI, Z. Krist. 43 , 396, 1907.
23	— B. MAURITZ, Z. Krist. 48 , 440, 1911.
24	— STOKLOSSA, N. JB. Min. 42 , 5, 1918.
25	— O. WEIGEL, Sitzber. Ges. Z. Beford. d. Ges. Natur. Marburg. N. 3, 1919.
26	— S. JANNASCH, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 20 , 346, 1887.

TABLEAU II

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si	13,60	12,50	13,44	13,40	13,46	13,44	13,48	13,90	13,50	13,40	13,21	13,51	13,60
Al	4,63	5,42	4,68	4,52	4,41	4,81	4,80	4,23	4,54	4,50	4,78	4,47	4,40
Ca	1,78	2,86	1,69	2,48	1,65	1,75	2,01	1,53	1,74	2,05	2,01	1,79	1,29
Mg	»	»	0,24	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,45
Na	»	»	»	0,156	0,614	0,288	0,576	0,67	0,606	0,606	0,615	0,433	0,78
K	»	»	0,33	0,230	0,090	»	»	0,035	0,40	0,10	0,150	»	0,31
H ₂ O	12,60	14,0	12,90	12,00	11,60	11,80	11,20	12,20	11,80	12,40	12,50	12,60	11,60
Si+Al	18,23	17,92	18,42	17,92	17,87	18,25	17,98	18,13	18,04	18,04	17,99	17,98	18,00
Ca+Na	1,78	2,86	2,26	2,57	2,36	2,04	2,39	2,23	2,44	2,45	2,77	2,72	2,73
Ca+Na ²	1,78	2,86	2,09	2,37	2,01	1,89	2,30	1,88	2,09	2,09	2,39	2,25	2,18

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Si	13,80	13,90	13,54	13,75	13,70	13,45	13,50	13,41	13,70	13,25	13,70	13,55	13,38
Al	4,20	4,16	4,57	4,14	4,17	4,54	4,50	4,65	4,35	4,68	4,43	4,50	4,50
Ca	1,57	1,56	1,47	1,46	1,69	1,75	1,73	1,75	1,62	1,73	1,85	1,78	1,74
Mg, Sr	»	»	»	0,02	0,003	0,06	0,08	0,064	0,07	0,127	»	0,017	0,047
Na	0,85	0,21	0,27	1,02	0,945	0,73	0,61	0,57	0,735	0,765	0,187	0,32	0,63
K, Li	0,41	0,69	0,97	0,27	0,34	0,43	0,48	0,12	0,404	0,372	0,69	0,19	0,06
H ₂ O	11,9	12,0	12,50	10,8	12,20	13,4	13,4	13,0	12,8	12,6	11,4	12,0	12,7
Si+Al	18,0	18,06	18,41	17,89	17,87	17,99	18,00	18,06	18,05	17,93	18,13	18,05	18,08
Ca+Na	2,53	2,46	2,71	2,77	2,95	2,67	2,53	2,50	2,53	2,99	2,43	2,51	2,47
Ca+Na ²	2,05	2,01	2,09	2,12	2,32	2,24	2,17	2,16	2,12	2,42	1,99	2,45	2,43

mule de constitution doit, avant toute chose, mettre en évidence les 36 atomes d'oxygène que comprend le motif cristallin essentiellement constitué par le groupement d'atomes (Si, Al) $^{18}O^{36}$. La formule



satisfaisant à cette condition, rend suffisamment bien compte des données de l'analyse chimique. On peut dire aussi que le motif cristallin comprend deux fois le groupement d'atomes :



Des remplacements isomorphiques interviennent, et font varier la composition chimique du motif. A. N. Winchell (1), faisant entrer la heulandite dans le cadre de sa théorie générale sur la constitution des zéolites, admettait comme substitution isomorphique dominante celle des feldspaths calcosodiques $SiNa \longrightarrow AlCa$.

Si la somme $Si + Al$, pour les analyses offrant les plus grandes garanties d'exactitude, reste remarquablement constante et égale à 18, on peut constater par contre que la somme des atomes alcalins et alcalino-terreux contenus dans la maille élémentaire varie largement au delà des limites que pourraient expliquer les erreurs de l'analyse chimique; ceci ne confirme pas les vues de A. N. Winchell qui range toutes les heulandites dans une série isomorphe dont les termes extrêmes seraient :

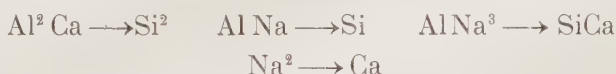


De même la somme $Ca + Na^2$ varie, elle aussi, dans

(1) Amer. Miner. t. 10, p. 166, 1925.

de trop grandes limites pour pouvoir expliquer simplement les variations de la composition chimique par le remplacement usuel $\text{Na}^2 \longrightarrow \text{Ca}$.

Il semble bien que les remplacements isomorphiques que l'on rencontre ici respectent uniquement la constance de la somme $\text{Si} + \text{Al} = 18$; les atomes alcalins et alcalino-terreux n'interviennent, avec leur valence, que pour assurer l'équilibre électrique de l'édifice. Si l'on adopte finalement en première approximation la formule de constitution $\text{Si}^{14} \text{Al}^4 \text{Ca}^2 \text{O}^{36} 12\text{H}^2\text{O}$, on constate, dans tous les échantillons analysés, un déficit constant de silice, que l'on peut expliquer en imaginant des remplacements isomorphiques plus ou moins complexes tels que :



La plupart des analyses décelant la présence notable de métaux alcalins, s'interprètent bien avec le second de ces remplacements : $\text{Al Na} \longrightarrow \text{Si}$. On peut dire que la heulandite comprend une série de cristaux mixtes dont les motifs seraient :



ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION (1)

La déshydratation continue des zéolites a été maintes fois mise en évidence par l'étude des propriétés optiques de la heulandite à différentes températures ; les belles lames de clivage de ce corps se prêtent particulièrement bien à cette étude. A la température ordinaire ces lamelles de clivage présentent une hétérogénéité optique qui se

(1) J. Wyart, C. R. Ac. Sc., t. 194, p. 1343, 1930.

manifeste par la présence de secteurs et de plages différemment orientées. Cette hétérogénéité, constatée par de nombreux chercheurs, en particulier par des Cloizeaux, Mallard, F. Rinne, A. Lacroix, F. Zambonini, récemment par P. Gaubert, a été attribuée à la nature mimétique des cristaux, formés d'individus groupés suivant h^1 et g^1 , et aussi, d'après P. Gaubert (1), à la présence de matières étrangères. Les variations continues des propriétés optiques, à mesure que le corps se déshydrate par élévation de température, ont été étudiées par des Cloizeaux, Mallard, F. Rinne, récemment par C. Slawson et P. Gaubert. Un examen aux rayons X de cristaux de heulandite déshydratée a fait, de la part de F. Rinne (2) et de C. Slawson (3) l'objet de quelques expériences. Le premier, par des diagrammes de cristal tournant, note les variations de l'intervalle des plans réticulaires d_{010} parallèles au clivage quand le cristal a été soumis plus ou moins fortement à l'action de la chaleur; il distingue deux états dans la déshydratation; dans la métaheulandite I ce phénomène est réversible et l'intervalle des plans réticulaires (010) passe de 9,14 Å à 9,06 Å (4). Pour la métaheulandite II, qui a été portée à une température plus élevée, le phénomène de déshydratation devient irréversible et $d_{010} = 8,45$ Å. C. Slawson complète ses études optiques par quelques radiographies de Laue d'un cristal de heulandite naturelle, d'un cristal chauffé trois minutes à 300° et refroidi dans l'huile jusqu'à la température ambiante. De l'analogie des clichés, il conclut que le cristal n'a pas changé de symétrie bien que le plan des axes optiques ait tourné de 90° à

(1) Bull. Soc. Min., t. 52, p. 14, 121, 162, 1929.

(2) Zeitsch. f. Krist., t. 59, p. 230, 1924.

(3) Amer. Min., t. 10, p. 305, 1925.

(4) On trouve systématiquement des nombres plus petits.

la suite de ce traitement; un cristal chauffé à 300° dans l'huile, après avoir été abandonné pendant deux mois, révèle, par son diagramme de Laue, une structure hétérogène.

J'ai repris méthodiquement ces expériences en utilisant l'appareillage déjà décrit. Des diagrammes de cristal tournant et de Laue ont été réalisés avec un cristal porté à des températures de plus en plus élevées. Entre chaque cliché, le cristal subissait l'action du courant d'air chaud pendant 24 heures, et atteignait ainsi son état d'équilibre; par le dosage de l'eau à différentes températures, on connaissait pour chaque diagramme, l'état d'hydratation du cristal.

Dosage de l'eau.

Les pertes de poids subies par la heulandite, sous l'action de la chaleur ont été déterminées, par la méthode

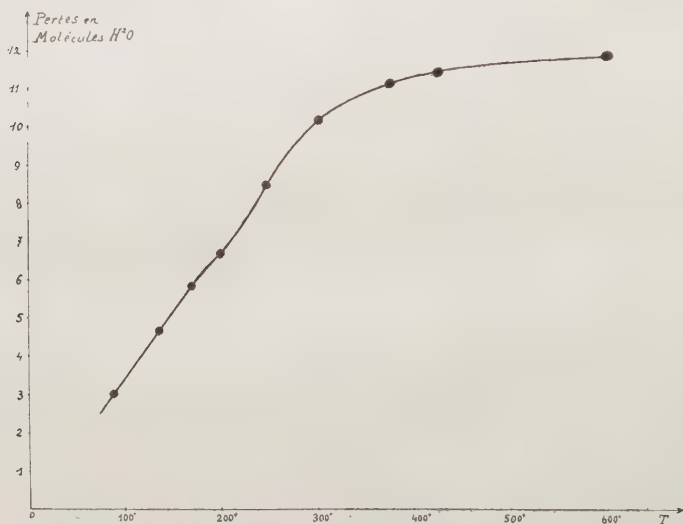


Fig. 7. — Courbe de déshydratation de la heulandite.

déjà indiquée, dans un courant d'air ayant traversé des tubes à ponce sulfurique. Rapportés à une quantité de matière de 100 gr. les résultats sont les suivants :

Températures	Pertes en %
93°	4,0
137°	6,2
170°	7,6
200°	8,7
245°	11,2
300°	13,5
375°	14,7
425°	15,0
600°	15,8

La figure 7 exprime le nombre de molécules d'eau perdues par le motif cristallin $\text{Si}^{14} \text{Al}^4 \text{Ca}^2 \text{O}^{36} 12 \text{H}^2\text{O}$ aux différentes températures.

Étude aux rayons X.

Les premières expériences ont été réalisées en faisant tourner le cristal autour de la direction cristallographique [001] de l'axe oz , le pinceau de rayons X étant dans la position initiale du cristal tangent à la face g^1 (010). Les clichés, pris aux températures : 20°, 75°, 110°, 140°, 165°, 180°, 205°, 230°, 250°, manifestent très nettement dans la déshydratation deux phases différentes. Jusqu'à 210°, alors le corps a perdu 9,2 % de son poids et le motif cristallin 7 molécules H^2O , les diagrammes sont remarquablement analogues ; toutes les taches de diffraction, même celles de notations compliquées, apparaissent avec netteté, montrant ainsi que le réseau cristallin n'a subi aucune distorsion ; il est impossible de noter sur les clichés une variation

quelconque dans les intensités de ces taches. En particulier, les réflexions des différents ordres sur les plans parallèles à g^1 (010) conservent les intensités relatives suivantes :

020	040	060	080	0 10 0	0 12 0
t.i	f	m	m	i	m

La position de ces taches de diffraction décèle cependant une contraction continue de l'intervalle des plans réticulaires (010) parallèles au clivage, à mesure que le cristal se déshydrate; par contre la distance des nœuds du réseau suivant la direction [001] de l'axe de rotation reste sensiblement constante. La contraction des plans g^1 est faible; à 200° la variation relative est inférieure à $\frac{\Delta d}{d} = -0,013$; de 8,90 Å l'intervalle d_{010} devient égal à 8,77 Å.

En revenant progressivement à la température ordinaire, le cristal se réhydrate et l'on retrouve, pour l'intervalle des plans réticulaires parallèles au clivage, la valeur initiale.

Une seconde série de diagrammes, en faisant tourner le cristal autour de la direction de l'axe ox [100], le faisceau de rayons X dans la position initiale du cristal étant tangent à une face p (001), a confirmé les observations précédentes. L'intervalle des plans réticulaires (001) reste sensiblement constant tant que la température ne dépasse pas 210°; les taches de diffraction conservent leurs intensités relatives.

Dans cette première phase de la déshydratation, parfaitement réversible, le réseau cristallin, malgré la perte de 9,2 % du poids du cristal, reste sensiblement identique à lui-même; il ne subit qu'une contraction dans la direction de l'axe binaire [010] de l'ordre de 1,3 %. A l'inverse

de la chabasie, aucune variation dans les intensités des taches de diffraction ne permet d'affirmer que les molécules H_2O participent aux phénomènes de réflexion régulière de Bragg. On peut d'ailleurs prévoir que la contribution des 7 molécules H_2O , abandonnées par le motif cristallin $\text{Si}^{14} \text{Al}^4 \text{Ca}^2 \text{O}^{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ à 210° , à la réflexion du faisceau de rayons X sur les divers plans réticulaires, ne peut être que petite. Il est fort probable, ainsi qu'il l'a été constatée pour la chabasie, que la faiblesse des liaisons des molécules H_2O dans le réseau, se traduisant en particulier par une agitation thermique considérable, diminue encore fortement cette contribution et la rend imperceptible.

Quand le cristal a atteint la température de 210° environ, les diagrammes de cristal tournant autour de l'axe oz $[001]$ révèlent une brusque contraction des plans réticulaires (010) parallèles au clivage $\frac{\Delta d_{010}}{d_{0,0}} = - 0,067$ et d_{010} prend la valeur $8,30 \text{ \AA}$.

En même temps disparaissent les réflexions sur les plans réticulaires à indices élevés, correspondant à de petits intervalles réticulaires. Les taches de diffraction de notations plus simples sont étalées, ce qui dénote une altération de la régularité du réseau cristallin; l'aspect du cristal change; tout en conservant sa forme extérieure et une certaine solidité, il perd sa transparence et devient blanc opaque. La distance des nœuds du réseau suivant la direction $[001]$ subit, elle aussi, une contraction relative de 4% et devient égale à $13,20 \text{ \AA}$. Les taches de diffraction n'ont plus les mêmes intensités relatives; c'est ainsi que la tache (040) de faible intensité jusque 210° devient assez intense. La heulandite se présente sous un nouvel état cristallin, l'état β , qui correspond à la métaheulandite II de F. Rinne. En élevant de plus en plus la température,

la contraction du cristal augmente entraînant une destruction de plus en plus grande du réseau cristallin qui se traduit par la diminution du nombre des taches de diffraction.

Tous ces résultats ont été confirmés sur la seconde série de diagrammes de cristal tournant autour de l'axe ox [100]; l'attention était particulièrement fixée sur les réflexions des divers ordres sur les plans réticulaires parallèles à la face p (001). A la température de discontinuité, l'intervalle des plans réticulaires (001) qui jusque là était demeuré sensiblement constant, subit une contraction de 4 % et devient égal à 7,60 Å. La distance des nœuds suivant ox devient égale à 7,26 Å. Ainsi les trois paramètres qui, à la température ordinaire, ont pour valeurs :

$a = 7,45 \text{ Å}$; $b = 17,80 \text{ Å}$; $c = 15,85 \text{ Å}$ deviennent égaux à 210° à : $a = 7,26 \text{ Å}$; $b = 16,60 \text{ Å}$; $c = 15,20 \text{ Å}$

Étude des diagrammes de Laue.

Les diagrammes de Laue, obtenus à différentes températures, sont autant de documents précieux qui permettent de suivre, à mesure que le cristal se déshydrate, les modifications de son réseau. On a utilisé, pour ces diagrammes, le rayonnement X issu d'une anticathode de tungstène avec un voltage de l'ordre de 60 K. V. Leur interprétation a été grandement facilitée grâce à l'emploi d'une méthode indiquée par M. Ch. Mauguin (1); le pinceau de rayons X, défini par un collimateur de 1 mm de diamètre et de 4 cm de longueur, était dirigé suivant l'axe de symétrie du cristal; les clichés possèdent donc un centre de symétrie (planche 2).

(1) Bull. Soc. Min.. t. 51, p. 311, 1928.

Tant que le cristal conserve sa transparence, les diagrammes obtenus à des températures régulièrement croissantes sont tous analogues. On observe uniquement une légère dilatation de ces diagrammes, à mesure que le corps se déshydrate, traduisant une contraction progressive du réseau cristallin. En maintenant constante la distance CI du cristal à la plaque photographique, il est facile, connaissant la notation (p q r) des plans réticulaires ayant donné

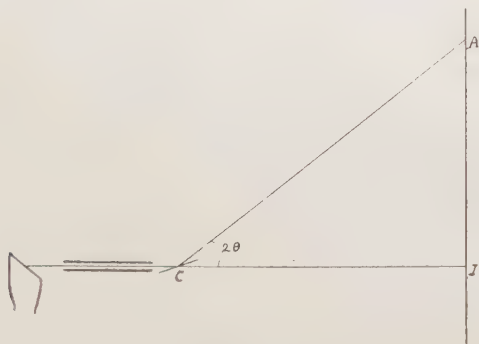


Fig. 8.

lieu à la réflexion C A, de déduire des variations de la distance IA, les variations relatives des paramètres a , b , c pour chaque température (figure 8). On peut ainsi manifester une contraction progressive dans le sens de l'axe binaire et vérifier la valeur trouvée par les diagrammes de cristal tournant : $\frac{\Delta b}{b} = -0,013$; les paramètres a et c restent sensiblement constants.

Quand vers 210° on atteint la température de discontinuité et que le cristal devient opaque, les diagrammes de Laue, profondément différents, révèlent par la disparition des taches de diffraction, par l'existence de traînées radiales, la destruction du réseau. Le cristal, tout en conservant sa

forme extérieure et une certaine solidité; n'est plus homogène. Il est composé d'éléments cristallins d'orientations diverses et ceci explique la brusque perte de la transparence du cristal.

Étude de la heulandite β .

Ces cristaux opaques, correspondant à une nouvelle variété cristalline de la heulandite, donnent lieu aux phénomènes de diffraction si curieux que présentent certains minéraux hydratés, ayant un clivage facile, quand ils ont été portés à une température élevée. C'est ce qu'ont observé W. Linnik (1) avec le mica déshydraté, Sterling B. Hendricks (2) avec la kaolinite.

Sous l'effet de la contraction brutale que subit la heulandite à la température de discontinuité, des lamelles cristallines se séparent et prennent diverses orientations. Si l'on fait tomber un faisceau de rayons X monochromatiques (rayonnement K_α du cuivre), perpendiculairement à la face g' (010), on obtient avec une heulandite complètement déshydratée un cliché comportant quelques taches de diffraction très intenses avec 2 plans de symétrie rectangulaires. Il semble difficile, sur de tels documents, d'affirmer que la heulandite β possède une symétrie orthorhombique; ils prouvent uniquement que le cristal possède une structure mimétique constituée par des individus cristallins présentant un certain nombre d'orientations avec 2 plans de symétrie rectangulaires. L'un de ces plans fait avec la face p (001) du cristal un angle voisin de 10° ; après avoir fait tourner le cristal autour de son axe binaire de cet angle de 10° pour amener le plan de symétrie horizontal, on obtient en le faisant osciller autour de la normale à ce

(1) Nature, **123**, p. 604, 1929.

(2) Zeitsch. f. Krist, **71**, p. 263, 129.

plan, le pinceau de rayons X se réfléchissant sur la face du clivage, un diagramme de cristal tournant présentant quelques taches de diffraction extrêmement nettes. Ce diagramme est d'ailleurs sensiblement superposable à celui que l'on obtient, dans les mêmes conditions, en faisant osciller le cristal autour de l'ancienne direction cristallographique de l'axe oz .

Réhydratation de la heulandite β .

Tant que le cristal n'a pas atteint la température de discontinuité, le phénomène de la déshydratation est parfaitement réversible. Le cristal, en revenant à la température ambiante, réabsorbe l'eau atmosphérique et reprend exactement son état initial.

Ce retour à l'état primitif devient plus difficile, sinon impossible, quand le cristal a subi la contraction brutale qui l'amène à l'état β . Cependant en soumettant vers 200° un cristal de heulandite β à un courant d'air saturé d'eau bouillant à la pression atmosphérique, on a pu, en abaissant progressivement la température, noter une forte dilatation de l'intervalle des plans réticulaires (010); cet intervalle finit par reprendre la valeur de $8,90 \text{ \AA}$ qui caractérise la heulandite non déshydratée : le cristal, toujours opaque, conserve une structure hétérogène d'individus cristallins ayant retrouvé l'état primitif α . Les pesées montrent d'ailleurs que, dans ce cas, le corps a réabsorbé toute son eau.

Un tel retour à l'état primitif n'est plus possible quand le cristal a été porté plusieurs heures à une température de l'ordre de 350° . La contraction qu'éprouve le réseau cristallin est alors trop considérable pour que les molécules H^2O puissent être incorporées à nouveau dans ce réseau. La densité peut atteindre la valeur 2,41, dénotant

l'énorme contraction $\frac{V-V'}{V} = \frac{23}{100}$. Une lamelle de clivage,, déshydratée à 400°, a pu demeurer deux mois dans l'eau sans se réhydrater; au microscope polarisant elle montre des teintes de polarisation et de bonnes extinctions entre nicols croisés. L'intervalle des plans réticulaires (010) reste voisin de 8,00 Å.

REMPLACEMENT DE L'EAU PAR LE MERCURE

Le remplacement de l'eau, dans une heulandite partiellement déshydratée, par une substance telle que le mercure apparaît infiniment plus difficile que pour la chabasie. La structure de la chabasie est en effet plus lacunaire que celle de la heulandite ; le volume moyen occupé par un des 24 oxygènes de la maille est 33 Å³, tandis que dans la heulandite, chaque oxygène occupe un volume moyen de 29 Å³. De plus, quand sous l'effet d'une élévation de température la chabasie se déshydrate, son réseau cristallin ne subit pas de contraction sensible ; ce n'est pas le cas de la heulandite quand elle est portée à une température assez élevée pour que le mercure ait une tension de vapeur notable. A 300° une petite quantité de mercure (inférieure à 10 % du poids du minéral) pénètre dans son réseau. Un diagramme de cristal tournant, en faisant réfléchir le pinceau de rayons X sur une face de clivage, révèle une profonde hétérogénéité du cristal qui a subi la forte contraction caractérisant l'état β.

En chauffant progressivement jusque 200°, température inférieure à la température de discontinuité, un cristal de heulandite à la surface d'un bain de mercure, on n'a pu constater une absorption appréciable de mercure.

ATTAQUE DE LA HEULANDITE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

L'un des caractères des zéolites est de se laisser facilement attaquer par les acides forts qui dissolvent, avec l'alumine, les bases alcalino-terreuses et alcalines. Il ne reste finalement qu'un résidu de silice hydratée, qui a été considéré par d'éminents minéralogistes tels que G. Tschermak, comme l'acide silicique de la zéolite. Alors que les zéolites pauvres en silice, comme la mésotype, l'analcime, sont réduites en un gel de silice, d'autres plus riches en silice, comme la heulandite, donnent après l'attaque de l'acide fort un résidu solide de silice hydratée, conservant la forme, les angles du cristal primitif. F. Rinne (1) a même démontré, par l'examen des propriétés optiques, que ces squelettes de silice conservent le souvenir de la structure du cristal primitif.

En répétant ces expériences, j'ai pu constater que des lamelles de clivage de heulandite de Taigarhorn, laissées 13 jours dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée, éprouvent une perte égale à 23 % de leur poids; abandonnées à l'air libre elles deviennent blanches et opaques; elles sont constituées par de la silice hydratée. Les propriétés optiques, la biréfringence en particulier, peuvent s'observer en les plongeant dans une goutte d'huile de cèdre où elles retrouvent leur transparence.

Il était intéressant de rechercher si les rayons X, comme les rayons lumineux, peuvent révéler, dans ces pseudomorphoses en silice des cristaux primitifs, une orientation des cristallites de silice rappelant la structure

(1) Centr. Min. 1902, p. 594.

première. Un diagramme de cristal tournant a été réalisé en faisant réfléchir un pinceau monochromatique de rayons X sur la face de clivage ; l'axe de rotation du cristal était parallèle à l'ancienne direction de l'axe oz [001]. Un anneau caractéristique des corps amorphes a seul été observé. Dans une seconde expérience, où le pinceau monochromatique de rayons X tombait perpendiculairement sur la face de clivage g' (010), on a constaté le même anneau des corps amorphes. Le corps, pseudomorphose en silice du cristal primitif, n'est donc constitué que de cristallites extrêmement ténues, comme celles qui interviennent dans les corps amorphes. Pour corroborer cette conclusion, un diagramme a été réalisé avec un fil de silice fondue. Un enregistrement microphotométrique a montré l'identité des deux clichés.

SUR LA THOMSONITE, LA MÉSOTYPE
ET LA SCOLÉCITE

La thomsonite et les zéolites du groupe des natrolites, mésotype, scolécite, mésolite, présentent entre elles de remarquables analogies. Bien que de symétries différentes, leurs cristaux possèdent des faciès semblables : généralement allongés avec des stries parallèles à l'allongement, souvent fibreux, ils simulent une symétrie quadratique. Ils possèdent 2 clivages faisant entre eux un angle voisin de 90°. Leur diagnostic présenterait de grandes difficultés s'ils ne se différenciaient par leurs caractères optiques, comme l'a montré M. A. Lacroix (1).

Les résultats principaux de mes recherches sur ces minéraux ont été résumés dans une note aux comptes rendus de l'Académie des Sciences en 1931 (2); depuis plusieurs travaux ont été publiés sur cette classe de minéraux. Dans deux mémoires remarquables, W. H. Hey (3) a étudié les propriétés physiques et chimiques de la thomsonite et de la mésotype, en collaboration avec F. A. Bannister qui a examiné ces minéraux aux rayons X. Pauling (4) a indiqué la structure de la mésotype et suggéré celle de la scolécite, F. Halla et E. Mehl (5) ont déterminé la maille élémentaire et le groupe de symétrie de la mésotype. Tout récemment (6) la structure des zéolites fibreuses a été

(1) Bull. Soc. Min., t. 8, 1885, p. 321.

(2) J. Wyart, C. R., Ac. Sc., t **193**, p.666, 1931.

(3) Min. Mag., vol. 23 N° 137, p. 51, 1932.

vol. 23 No 139, p. 243, 1932.

(4) Proc. Nat. Acad. Sc. vol. 16, № 7, p. 453, 1930.

(5) Zeitsch. f. Krist. **75**, p. 421, 1930; **83**, p. 140, 1932.

(6) *Zeitsch. f. Krist.* **84**, p. 373, 1933.

déterminée par W. H. Taylor, C. A. Meek et W. W. Jackson.

THOMSONITE

Les cristaux de thomsonite sont orthorhombiques ; l'angle des faces m a pour valeur $90^{\circ}23'$ et les rapports des axes cristallographiques habituellement adoptés (1), d'après les mesures d'angles, sont :

$$a : b : c = 0,9925 : 1 : 1,0095.$$

Ils possèdent un clivage parfait g^1 (010), un clivage plus difficile h^1 (100) ; ils ont un éclat vitreux, parfois nacré et soyeux dans les variétés fibreuses ; le plan des axes optiques perpendiculaire à l'allongement des fibres, la forte biréfringence de ce minéral permettent de le caractériser assez commodément.

Détermination de la maille.

J'ai examiné par la méthode du cristal tournant de beaux cristaux provenant de Bishopton (Écosse) et des cristaux de comptonite du Vésuve, appartenant à la Collection du Muséum d'Histoire Naturelle.

Des diagrammes, obtenus en faisant successivement osciller le cristal autour des directions de ses 3 axes cristallographiques, ont permis d'obtenir, pour les paramètres absolus, les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 13,02 \pm 0,05 \text{ \AA} & b &= 13,14 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ & & c &= 13,22 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les intervalles des plans réticulaires perpendiculaires aux 3 axes de symétrie binaires, calculés en utilisant la

(1) A. Lacroix, Min., France t. 2 p. 258.

formule de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$, ont été trouvés égaux à :

$$d_{100} = 6,52 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad d_{040} = 6,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$d_{001} = 6,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

ce qui donne, en doublant ces nombres, pour les valeurs des axes :

$$a = 13,04 \text{ \AA} \quad b = 13,06 \text{ \AA} \quad c = 13,22 \text{ \AA}$$

en meilleur accord avec les nombres de F. A. Bannister et avec les valeurs données récemment par W. H. Taylor, G. A. Meek et W. W. Jackson. On peut donc admettre pour les rapports des paramètres :

$$a : b : c = 1,00 : 1 : 1,01$$

Les diagrammes, obtenus en faisant tourner le cristal autour de la direction d'allongement [001], présentent la particularité suivante : à des strates parallèles de taches intenses succèdent des strates de taches faibles qui peuvent échapper à un premier examen si l'on n'a eu soin de prolonger suffisamment les temps de pose. Si l'on ne tenait compte que des strates de taches fortes, il faudrait admettre pour la période de répétition des atomes dans la direction [001] la valeur de 6,61 Å ; la présence des taches faibles indique que cette période de 6,61 Å n'est qu'approximative et que la période véritable est deux fois plus grande.

Détermination du motif cristallin.

Je n'ai pu mettre en évidence une variation des paramètres cristallins avec des cristaux d'origines différentes. Il est alors facile à partir des dimensions de la maille, de la densité du cristal, (trouvée égale à 2,373 pour un cristal de Bishopton, Écosse), et de la composition chimique,

de dénombrer les divers atomes constituant le motif cristallin. On trouve que celui-ci renferme 80 atomes d'oxygène et 40 atomes de silicium et d'aluminium ; il est essentiellement constitué par le groupement $(\text{Si}, \text{Al})^{40}\text{O}^{80}$. Il est tout à fait inutile de donner ici les compositions exactes de ce motif cristallin pour des thomsonites de gisements différents ; un tableau très complet de ces résultats se trouve dans le mémoire de M. H. Hey ; ils peuvent d'ailleurs se résumer dans la formule chimique suivante : $\text{Si}^{20} \text{Al}^{20} \text{Ca}^8 \text{Na}^4 \text{O}^{80} 24 \text{H}^2 \text{O}$. De légères variations dans la composition chimique peuvent s'interpréter par les remplacements isomorphiques $\text{SiNa} \rightarrow \text{AlCa}$, préconisé par A. N. Winchell, et $\text{Na}^2 \rightarrow \text{Ca}$.

Symétrie de la thomsonite.

L'interprétation des diagrammes conduit à un réseau de parallélipèdes rectangles avec les particularités suivantes : les réflexions sur les plans réticulaires de notation (pqo) avec $p + q$ impair et (oqr) avec $p + r$ impair n'ont pu être observées ; de tels diagrammes sont caractéristiques des groupes $\text{C}_{2v}^{40} (\text{Pnn})$ et $\text{V}_h^{42} (\text{Pnnm})$ de Schoenflies-Fedorow (1). A. J. P. Martin (2) a montré que la thomsonite était pyroélectrique. Il est fort probable que son véritable groupe de symétrie est $\text{C}_{2v}^{10} (\text{P. n n})$; il correspond à une hémiedrie pyramidale. C'est sur ce groupe que W. W. Taylor, C. A. Meek et W. W. Jackson font reposer la structure de ce minéral.

Dans le tableau suivant figurent, avec les notations des taches de diffraction, leurs intensités observées sur les clichés.

(1) Dans la note publiée à ce sujet dans les comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. 193, 1931, p. 666, une erreur typographique indique le groupe V_h^{40} au lieu de V_h^{42} .

(2) Min. Mag., vol. 22, 1931, p. 519.

MÉSOTYPE

J'ai étudié de beaux cristaux de mésotype d'Auvergne, dont certains provenaient du Puy de Marman (Collection du Muséum d'Histoire Naturelle). Ce sont des cristaux

Notations	Intensités observées	Notations	Intensités observées	Notations	Intensités observées	Notations	Intensités observées
0 2 0	i	0 3 1	t. f.	0 6 2	t. f.	3 9 4	a. i.
1 5 0	m	0 7 1	f.	1 7 2	t. f.	5 9 4	m.
2 6 0	i.	1 9 1	t. f.	0 8 2	t. i.	5 $\overline{10}$ 4	m.
3 7 0	i.	3 $\overline{11}$ 1	t. f.	1 $\overline{10}$ 2	f.	6 $\overline{10}$ 4	m.
4 8 0	i.	0 2 2	m.	2 $\overline{10}$ 2	f.	8 $\overline{10}$ 4	i.
1 3 0	i	0 4 2	t. i.	3 $\overline{11}$ 2	t. f.	11 9 4	m.
2 4 0	i.	1 5 2	t. f.	4 $\overline{11}$ 2	t. f.	12 9 4	a. i.
3 5 0	i.	4 8 2	a. i.	8 $\overline{12}$ 2	t. f.	13 8 4	f.
4 6 0	m	3 9 2	f.	9 $\overline{12}$ 2	m.	1 0 4	t. i.
9 7 0	f.	6 8 2	f.	1 0 4	t. i.	3 3 4	i.
0 6 0	t. i.	8 $\overline{10}$ 2	m.	1 2 4	f.	6 4 4	t. i.
2 8 0	m.	12 8 2	f.	1 3 4	t. i.	9 5 4	m.
4 $\overline{10}$ 0	t. i.	1 2 2	m.	3 5 4	m.	11 5 4	m.
7 $\overline{11}$ 0	f.	1 3 2	a. i.	3 6 4	m.	13 3 4	f.
9 $\overline{11}$ 0	f.	2 4 2	m.	4 8 4	m.	0 6 4	a. i.
12 $\overline{10}$ 0	i	3 5 2	m.	12 8 4	i.	3 $\overline{10}$ 4	m.
1 3 0	t. i.	5 6 2	m.	1 5 4	m.	4 $\overline{10}$ 4	a. i.
1 5 0	i.	6 6 2	a. m.	1 6 4	f.	7 $\overline{11}$ 4	f.
0 8 0	t. i.	14 5 2	m.	2 7 4	t. f.	2 9 3	f.
2 $\overline{10}$ 0	t. f.	1 3 2	t. i.	2 8 4	t. f.	3 $\overline{10}$ 3	t. f.
3 $\overline{11}$ 0	t. f.	1 4 2	t. i.	3 8 4	a. i.	11 $\overline{11}$ 3	t. f.
4 $\overline{12}$ 0	t. f.	1 5 2	t. f.	4 8 4	a. i.		
6 $\overline{12}$ 0	a. i.						
5 5 0	t. i.						
8 4 0	t. i.						
10 4 2	i.						
13 3 0	m.						
14 2 0	a. i.						

transparents, orthorhombiques d'apparence quadratiques, avec un clivage parfait parallèle aux faces m (110). L'angle des faces m (110) $88^{\circ} 53'$, et les rapports des axes déduits des mesures des angles (1)

$$a : b : c = 0,9807 : 1 : 0,3537$$

mettent en évidence la symétrie pseudo-quadratique de la mésotype. M. A. Lacroix (2) a montré que cette symétrie approchée entraînait des groupements très fréquents d'individus cristallins se déduisant les uns des autres par une rotation de 90° autour de l'axe vertical pseudo-quaternaire.

Le plan des axes optiques parallèle à la face g^1 (010), la bissectrice de l'angle aigu de ces axes, correspondant à n_g perpendiculaire à la face p (001), distinguent ce minéral des zéolites voisines. La densité de ces cristaux, provenant d'Auvergne, et du Puy de Marman, varie de 2,254 à 2,247.

Détermination des paramètres absolus.

Les paramètres absolus, déduits des diagrammes de cristallournant, ont été trouvés égaux à :

$$\begin{aligned} a &= 18,25 \pm 0,05 \text{ \AA} & b &= 18,50 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c &= 6,57 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ces nombres sont en bon accord avec ceux donnés par L. Pauling, F. Halla et E. Mehl, Bannister et Hey, récemment par W. H. Taylor, C. A. Meek et W. W. Jackson. La distance des plans réticulaires (110), parallèles au clivage parfait, est : $d_{110} = 6,50 \text{ \AA}$; elle est

(1) M. H. Hey, Min. Mag., vol. 23 n° 139, p. 248, 1932.

(2) Bull. Soc. Min., 19, p. 422, 1896.

très sensiblement égale à celle des plans réticulaires (100) et (010), parallèles aux clivages de la thomsonite.

Groupe de symétrie.

L'interprétation des diagrammes montre que le réseau polaire de la mésotype admet un système de translations de la forme $2A, 2B, A + B + C$, indiquant pour le réseau véritable un réseau de parallélipèdes rectangles à faces centrées. Dans le plan de symétrie $Z = 0$ du réseau polaire, la présence de nœuds de notations telles que $(18\ 6\ 0)$, $(18\ 8\ 0)$, $(22\ 4\ 0)$ élimine le groupe de symétrie V_{11}^{24} (Fdd) de Schoenflies, Fedorow. Dans les plans de symétrie $X = 0$, et $Y = 0$ du diagramme rétipolaire, seuls les nœuds de notations $(o\ q\ r)$ avec $q + r = \text{mult. } 4$ et $(p\ o\ r)$ avec $p + q = \text{mult. } 4$ ont pu être observés. Une seule incertitude s'est manifestée au sujet d'une tache de diffraction qui pouvait être notée soit $(\bar{2}04)$, soit (004) .

Un nouveau cliché a été réalisé en faisant tourner le cristal dans un domaine angulaire assez petit pour lever toute indétermination; on a pu s'assurer ainsi que la tache de diffraction $(\bar{2}04)$ n'existait pas. Le réseau polaire de la mésotype admet donc pour système de translations les vecteurs $2A, 2B, A + B + C$; dans les plans de symétrie $X = 0$, $Y = 0$ les nœuds sont situés aux sommets de rectangles centrés avec les translations $(4B, 4C)$ et $(4C, 4A)$. Ces particularités n'appartiennent qu'au groupe de symétrie C_{2v}^{19} (Fdd). Les rayons X manifestent, dans ce cas, une hémiedrie pyramidale, avec pour axe de symétrie binaire l'axe vertical oz $[001]$. F. Halla et E. Mehl avaient indiqué l'un des groupes : C_{2v}^{19} , D_2^7 ou D_{2h}^{23} après avoir observé les taches de diffraction (024) (028) (402) (802) (204) ; mais, dans une

Notations	Intensités observées	Notations	Intensités observées	Notations	Intensités observées
8 0 4	m.	22 2 2	a i.	2 4 2	i.
16 0 4	i.	2 2 4	t. f.	6 4 4	m.
16 0 4	i.	4 2 4	t. f.	10 4 4	i.
22 0 2	a. i.	20 2 4	a. i.	16 4 4	f.
20 0 4	i.	18 2 2	i.	22 4 2	f.
0 0 4	t. i.	20 2 2	i.	10 4 4	f.
6 0 6	t. f.	6 2 6	m.	20 4 2	f.
10 0 6	i.	12 2 6	i.	4 4 4	m.
14 0 6	f.	14 2 6	t. f.	18 4 2	m.
14 0 2	a. i.	22 2 0	i.	20 4 2	a. i.
18 0 2	a. i.	3 3 3	i.	22 4 0	i.
2 0 2	t. i.	21 3 3	i.	2 4 4	i.
2 0 6	f.	23 3 3	i.	8 4 6	m.
20 0 0	m.	17 3 3	i.	10 4 6	f.
22 0 2	i.	1 3 3	i.	12 4 6	i.
3 1 3	i.	7 3 3	f.	8 4 2	t. f.
19 1 3	m.	9 3 3	i.	10 4 2	m.
5 1 3	f.	1 3 3	i.	12 4 2	f.
7 1 3	f.	13 3 3	m.	14 4 2	i.
9 1 3	m.	15 3 3	f.	16 4 2	m.
11 1 3	f.	11 3 3	f.	20 4 0	t. f.
13 1 3	t. f.	15 3 3	i.		
15 1 3	f.	21 3 3	i.		
3 1 3	t. f.	17 3 3	a. i.		
6 2 4	a. i.	5 3 3	m.		
8 2 4	a. i.	3 3 3	m.		
10 2 4	t. f.				
14 2 4	i.				
16 2 4	t. f.				
18 2 4	a. i.				

note ultérieure (1), ont reconnu que ces taches, de faibles intensités, étaient purement accidentelles et devaient être attribuées soit à une distorsion du réseau, soit à de petits cristaux maclés sur le cristal principal. F. A. Bannister, reprenant ces expériences, a réussi à mettre en évidence des taches extrêmement faibles telles que (402) (042) (802) et (082), ce qui indiquerait le groupe de symétrie C_{2v}^{48} . Hey suggère pour expliquer la présence de ces réflexions incompatibles avec le groupe $(C_{2v}^{19} (F d d))$, que la véritable symétrie de la mésotype est monoclinique; le groupe de recouvrement serait $C_2^3 (C2)$, sous-groupe de (C_{2v}^{19}) . L. Pauling, puis Taylor, Meek et Jackson n'ont pu déceler aucune tache de diffraction interdite par le groupe $(C_{2v}^{19} (F d d))$, sur lequel repose la structure qu'ils ont établie pour la mésotype.

Pour manifester l'hémiédrie pyramidale indiquée par les diagrammes de rayons X, les derniers auteurs ont recherché si le cristal était pyroélectrique. Ils ont constaté en utilisant la méthode de A. J. P. Martin (2), l'apparition de charges électriques sur les faces p (001) quand le cristal est plongé dans l'air liquide. L'axe oz [001] est bien un axe pyroélectrique. Cette hémiédrie a été aussi reconnue par M. H. Hey à l'aide des figures de corrosion naturelles que présentent les faces m (110) de certaines mésotypes. Le tableau précédent renferme les notations des taches de diffraction et leurs intensités observées sur les diagrammes.

Constitution du motif cristallin.

Utilisant les nombreuses analyses chimiques publiées, il est facile de dénombrer les différents atomes que renferme la maille de la mésotype. On trouve ainsi que la maille parallélépipédique à faces centrées, de volume $2220 \text{ \AA}^3$,

(1) Zeitsch. f. Krist., **83**, p. 140, 1932.

(2) Min. Mag., **22**, p. 319, 1930.

renferme 80 atomes d'oxygène et une somme des atomes de silicium et d'aluminium égale à 40. Au lieu de cette maille à faces centrées, on peut envisager la maille orthorhombique de volume deux fois plus petit ; cette maille étant centrée renferme deux fois le motif cristallin constitué par le groupement d'atomes $\text{Si}^6 \text{Al}^4 \text{Na}^4 \text{O}^{20} 4\text{H}^2\text{O}$. Le potassium et le calcium peuvent en partie remplacer le sodium ; l'imprécision des analyses chimiques ne permet pas d'affirmer la nature des remplacements isomorphiques, qui ont pour caractère principal de garder constante la somme $\text{Si} + \text{Al}$ du motif.

SCOLÉCITE

La scolécite, bien que de composition chimique tout à fait différente, présente avec la mésotype des analogies très étroites. Les cristaux de cette zéolite calcifère, monocliniques, ont les formes des cristaux de mésotype. Ils possèdent un clivage parfait parallèle à la face m (110) ; l'angle des faces m (110) a été mesuré et trouvé égal à $91^\circ 22'$.

J'ai déterminé les dimensions de la maille élémentaire de co-silicate en utilisant un petit cristal obtenu par clivage et provenant du gisement de Poonah (Collection du Muséum d'Histoire Naturelle) ; sa densité est égale à 2,276. La distance des nœuds du réseau suivant la direction d'allongement $[001]$ a pour valeur $c = 6,53 \text{ \AA}$; l'intervalle des plans réticulaires (110), parallèles au clivage vaut :

$$d_{110} = 6,60 \text{ \AA}$$

La distance des nœuds suivant la direction $[110]$ est

	1		2		3		4	
	Temp., °C., centésimale	Coef. de du motif	Temp., °C., centésimale	Coef. de du motif	Temp., °C., centésimale	Coef. de du motif	Temp., °C., centésimale	Coef. de du motif
Si O ²	46,27	12,10	45,94	12,01	46,12	12,06	46,70	12,24
Al ² O ³	26,16	4,03	25,73	3,96	26,25	4,04	25,91	3,99
Ca O	13,70	3,84	14,10	3,93	14,37	4,02	13,68	3,83
Na ² O	0,43	0,11	0,23	0,06	"	"	"	"
H ² O	13,89	12,11	14,00	12,20	13,89	12,11	13,62	11,87
Oxygène	40,23		39,92		40,27		40,22	
Si + Al	20,16		19,93		20,14		20,19	

	5		6		7		8	
	Temp., °C., centésimale	Coef. de du motif	Temp., °C., centésimale	Coef. de du motif	Temp., °C., centésimale	Coef. de du motif	Temp., °C., centésimale	Coef. de du motif
Si O ²	46,72	12,22	45,90	12,01	45,85	11,99	46,10	12,06
Al ² O ³	25,88	3,99	26,51	4,08	25,78	3,97	26,32	4,05
Ca O	13,72	3,84	14,17	3,97	13,92	3,90	14,22	3,98
Na ² O	"	"	"	"	0,41	0,10	0,42	0,03
H ² O	13,66	11,90	13,79	12,02	14,05	12,25	13,60	11,86
Oxygène	40,24		40,24		39,90		40,20	
Si + Al	20,19		20,17		19,93		20,17	

- 1 Scolécite de Beruffjord (Islande), analysée par J. LEMBERG, Zeitsch. Deuts. Geol. Ges. **28**, 551, 1876.
- 2 — — — — — J. LEMBERG, Zeitsch. Deuts. Geol. Ges. **39**, 579, 1887.
- 3 — — — — — G. HEUSCH, Inaug. Diss., Zurich, **12**, 1887.
- 4 — — — — — G. STOKLOSSA, N. J. B. Min. **42**, 20, 1918.
- 5 — — — — — G. STOKLOSSA, N. J. B. Min. **42**, 20, 1918.
- 6 — — — — — L. G. FARRIS, Bull. geol. Surv. U. S. N° 113, 110, 1897.
- 7 — — — — — F. W. CLARKE, Bull. geol. Surv. U. S. N° 419, 284, 1910.
- 8 — — — — — G. TCHERMAR, Sitzber. Wiener Ak. **126**, 544, 1917.

13,20 Å. Elle permet le calcul des paramètres a et b qu'on trouve égaux à :

$$a = 18,44 \text{ Å} \quad b = 18,90 \text{ Å}; \quad \text{avec } c = 6,53 \text{ Å},$$

on obtient pour les rapports paramétriques :

$$a : b : c = 0,976 : 1 : 0,345.$$

Les diagrammes, presque superposables à ceux de la méso-type, n'ont pas été interprétés.

On peut déterminer les différents atomes que renferme la maille quasi-quadratique, constituée par le prisme oblique, à base losange de côté 13,20 Å, de hauteur 6,53 Å. Les résultats, pour des scolécites de gisements différents, sont résumés dans le tableau précédent; les analyses chimiques ont été tirées de « Handbuch der Mineral-Chemie » de Doelter.

La maille renferme 40 atomes d'oxygène et la somme des atomes Si + Al est égale à 20. Le motif cristallin est constitué par le groupement des atomes :



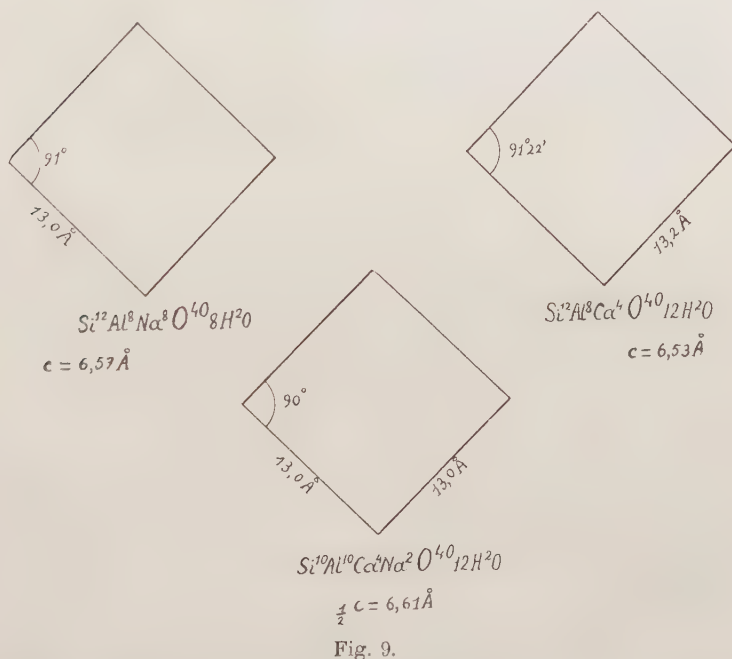
une petite fraction du calcium peut être remplacée par du sodium suivant le mode $\text{Na}^2 \longrightarrow \text{Ca}$.

*Analogies entre les réseaux cristallins de la thomsonite
et des natrolites.*

Si l'on compare les mailles élémentaires de la thomsonite, de la méso-type et de la scolécite, on est frappé par la quasi-identité de leurs dimensions (fig. 9). Pour ces trois silicates, le paramètre vertical est le même, voisin 6,60 Å, si pour la thomsonite on néglige, en première approximation, les strates de taches très faibles qui indique

pour ce paramètre une valeur deux fois plus grande.

Ces mailles quasi-quadratiques ont leurs faces verticales parallèles à des clivages faciles, ce qui dénote une similitude dans l'arrangement des atomes. Cette analogie apparaît d'ailleurs d'une manière éclatante sur les diagrammes de cristal tournant autour de l'axe vertical [001], le pinceau de rayons X étant dans la position initiale du cristal parallèle à une face de clivage : les taches intenses sur les clichés obtenus avec ces trois corps peuvent être superposées (voir les planches IV, V, VI). Or si l'on examine leur



motif cristallin, on s'aperçoit qu'ils renferment tous trois 40 atomes d'oxygène : ce sont ces atomes électronégatifs qui, par leur grand nombre et leur grand volume, fixent

les dimensions de la maille. On retrouve aussi la même somme 20 des atomes de silicium et d'aluminium : 10 Si et 10 Al pour la thomsonite. 12 Si et 8 Al pour la mésotype et la scolécite. Ceci démontre le rôle analogue joué dans les édifices cristallins de ces zéolites par les atomes Si et Al. Leur structure apparaît donc essentiellement constitué par l'assemblage des atomes d'oxygène arrangés tétraédriquement autour des siliciums et des aluminiums, chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres conformément à la formule $(\text{Si}, \text{Al})^n \text{O}^{2n}$ du motif.

Dans cet assemblage très rigide, et cependant très lacunaire, les atomes alcalins ou alcalino-terreux peuvent, tout comme les molécules d'eau, intervenir en nombre variable, par suite occuper des lacunes différentes, pour équilibrer par leur charge positive, la charge négative du motif :



Ainsi la scolécite, dont le réseau cristallin révélé par les diagrammes de rayons X est si étroitement lié à celui de la mésotype, diffère cependant profondément de cette dernière zéolite par sa composition chimique. Son motif cristallin renferme 4 Ca et 12 H^2O , celui de la mésotype 8 Na et 8 H^2O .

Le rôle secondaire qu'ont, dans ces structures, les atomes métalliques et les molécules d'eau, indique la faiblesse de leurs liaisons avec les atomes voisins et éclaire les phénomènes si curieux de l'échange des bases et de la déshydratation.

Les métaux alcalins ou alcalino-terreux et les molécules d'eau, situés d'ailleurs dans de longs canaux vides d'atomes, parallèles à l'axe pseudo-quarternaire, peuvent facilement se déplacer dans le réseau cristallin ; c'est ce qu'ont établi Pauling pour la mésotype, puis Taylor, Meek

et Jackson pour ce corps et les zéolites voisines, scolécite, mésolite et thomsonite.

Les structures qu'ils ont établies reposent essentiellement, comme celle de l'analcime et de la chabasie, sur l'arrangement des groupes tétraédriques SiO^4 ou AlO^4 associés de telle sorte que chaque oxygène soit commun à deux groupes. Ces tétraèdres d'atomes d'oxygène au contact, qui sont sensiblement réguliers, réalisent ainsi des édifices pseudo-cubiques. Ce fait a frappé depuis longtemps un grand nombre de minéralogistes. En particulier, Mallard remarquant que le plus souvent les zéolites sont constituées par des individus cristallins orientés différemment, les fait rentrer dans le cadre de sa théorie générale sur les groupements multiples. Il fait ressortir que la plupart d'entre elles possèdent des réseaux pseudo-cubiques; leurs rapports paramétriques s'écartent peu, en général, de $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$, à un multiple entier près, rapports qui caractérisent un réseau cubique.

Ces rapports remarquables des paramètres, ces pseudo-symétries élevées des zéolites, depuis longtemps reconnus, sont maintenant éclairés, grâce aux méthodes puissantes d'analyses des structures qu'ont permises les rayons X.

RÉSUMÉ

Au cours de ce travail, plusieurs zéolites ont été soumises à l'examen des rayons X ; leur maille élémentaire, leur motif cristallin, leur groupe de symétrie ont été déterminés. Dans ces minéraux, ce sont les atomes d'oxygène, groupés en tétraèdres autour des atomes de silicium et d'aluminium, qui constituent l'armature rigide de l'édifice.

L'arrangement des atomes alcalins et alcalino-terreux, et des molécules d'eau, dans les interstices de cette charpente, joue un rôle de second plan ; la faiblesse de leurs liaisons leur confère une mobilité tout à fait caractéristique de cette famille de minéraux.

La chabasie possède une maille rhomboédrique sensiblement cubique : $a = 13,75 \text{ \AA}$ $c = 14,95 \text{ \AA}$; l'intervalle des plans réticulaires parallèles au clivage est $9,31 \text{ \AA}$. Le groupe de symétrie est D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$). La maille renferme le motif cristallin $Si^8Al^4Ca^2O^{24}12H^2O$. Des remplacements isomorphiques, plus ou moins complexes, modifient la constitution de ce motif ; seuls le nombre des atomes d'oxygène et la somme des atomes de silicium et d'aluminium restent constants. La symétrie ternaire n'est qu'approchée ; elle résulte du fait que les atomes d'aluminium et de silicium jouent dans l'assemblage des rôles analogues. Un arrangement des atomes est proposé rendant compte des diagrammes de cristal tournant. Cette structure reçoit une confirmation dans l'étude du remplacement du calcium par le baryum

ét dans l'étude approfondie de la déshydratation du minéral. Des diagrammes, réalisés à différentes températures avec un cristal de plus en plus déshydraté, montrent que le départ progressif de l'eau n'altère en rien le réseau cristallin; les modifications observées dans les intensités de quelques taches de diffraction indiquent que les 12 molécules H_2O de la maille occupent des positions définies, avec des perturbations considérables dans la direction [111]. Ces irrégularités, dans la répartition périodique des molécules H_2O dans les lacunes du réseau, peuvent probablement être attribuées en partie à une agitation thermique intense. Cette conclusion n'est pas en contradiction avec l'hypothèse de Mallard, de G. Friedel assimilant le cristal à une éponge. En introduisant du mercure dans la chabasie déshydratée, les diagrammes de rayons X montrent la nature moléculaire de ce phénomène: les atomes de mercure occupent les positions abandonnées par les molécules H_2O et participent à l'arrangement périodique du réseau.

La heulandite monoclinique possède une maille parallélipédique centrée définie par .

$$a = 7,45 \text{ \AA} \quad b = 17,80 \text{ \AA} \quad c = 15,85 \text{ \AA} \text{ avec } \beta = 88^\circ 36'.$$

Le groupe de symétrie est probablement C_{2h}^3 ($\text{C}2/\text{m}$). Le motif cristallin, $\text{Si}^{14}\text{Al}^4\text{Ca}^2\text{O}^{36}12\text{H}_2\text{O}$ ne se retrouve pas identique dans toutes les mailles; il est modifié par des remplacements isomorphiques dont le plus important est $\text{AlNa} \rightarrow \text{Si}$.

La déshydratation présente deux phases distinctes. Jusqu'à 210° , alors que le cristal a perdu les 7/12 de son eau, le phénomène est parfaitement réversible; les diagrammes ne révèlent qu'une légère contraction des plans réticulaires parallèles au clivage (010).

Aucune variation dans les intensités des taches de

diffraction ne peut être décélée : l'arrangement périodique des molécules d'eau dans le cristal est très imparfait. Au dessus de 210° , la heulandite se présente sous un nouvel état cristallin et subit une contraction considérable qui ne fait que s'accroître à mesure que la température croît. Les diagrammes de Laue décèlent une destruction du réseau. Le cristal immobile donne alors, avec un rayonnement monochromatique, des diagrammes analogues à ceux que l'on obtient avec le mica déshydraté. Les rayons X ne peuvent décélérer, dans le squelette de silice qui résulte de l'attaque du cristal par l'acide chlorhydrique, aucun souvenir de la structure primitive comme le font les rayons lumineux. Les diagrammes comportent un anneau caractéristique des corps amorphes.

Les paramètres absolus de la thomsonite, de la mésotype, de la scolécite ont été déterminés ainsi que le groupe de symétrie des deux premières zéolites. Leur réseau cristallin présente des analogies très étroites : même intervalle de répétition des atomes dans la direction $[0\ 0\ 1]$ parallèle aux fibres, même intervalle des plans réticulaires parallèles au clivage. Les mailles sensiblement de mêmes dimensions renferme 40 atomes d'oxygène et 20 atomes de silicium et d'aluminium : 10 Si et 10 Al pour la thomsonite, 12 Si et 8 Al pour la mésotype et la scolécite. Ce sont ces atomes qui forment l'infrastructure rigide de ces édifices cristallins où viennent se loger, avec les molécules d'eau, les atomes alcalins et alcalino-terreux : 4 Ca et 2 Na pour la thomsonite, 8 Na pour la mésotype, 4 Ca pour la scolécite.



Fig. 1. Rotation autour de $\{100\}$. Réflexion sur $p(001)$ à 20° .

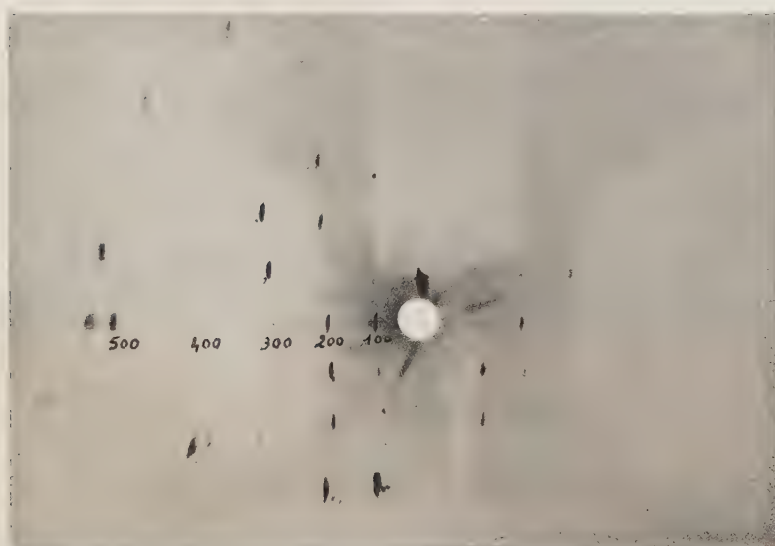


Fig. 2. Cristal partiellement déshydraté à 110° .



HEULANDITE



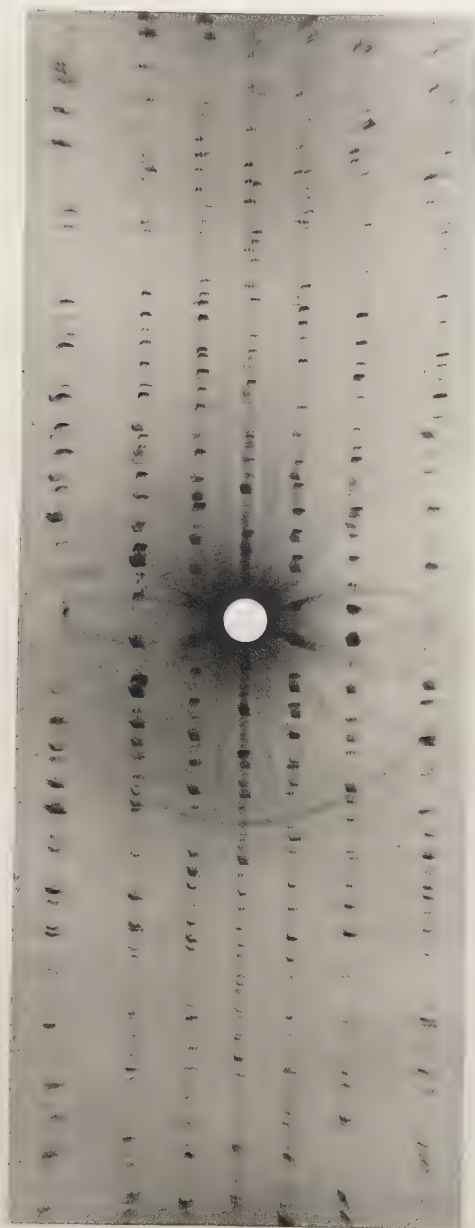
Cliché de Laue.

Cliché J. Wyart.

Imp. G. Bouan, Paris



HEULANDITE

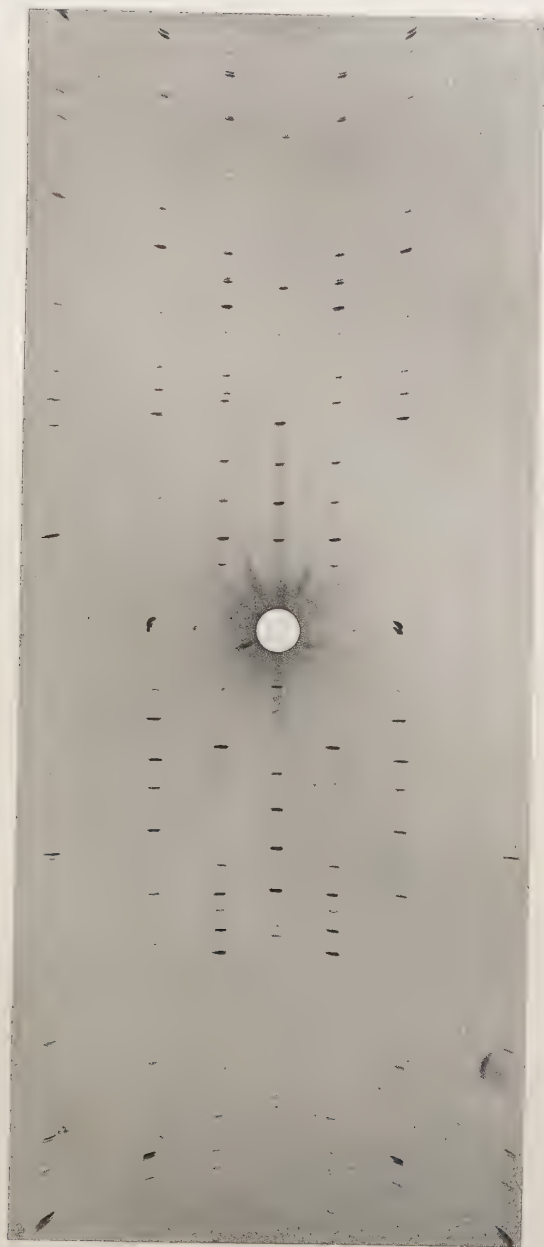


Rotation autour de $[100]$.

Cliché J. W₃art.

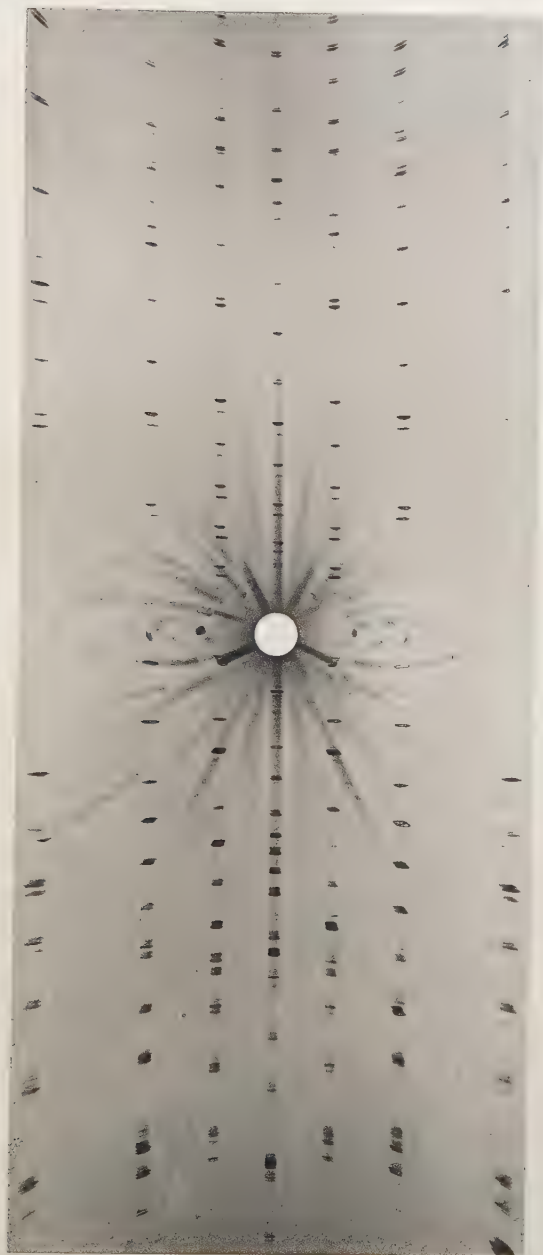


THOMSONITE

Rotation autour de $[001]$.*Clivé J. Wyart.*



SCOLÉCITE



Rotation autour de $[001]$.

Clivée J. Wyart.



MÉSOTYPE

Rotation autour de $[010]$.*Cliché J. Wyart.*



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

L'effet Raman dans les cristaux.

Vu et approuvé :

Paris, le 2 Juin 1933.

Le doyen de la Faculté des Sciences,

CII. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

Pour le recteur,

l'Inspecteur de l'Académie :

J. PERRON.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 200.5.1933.
